

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013819180 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2001-303392/ 200132

XRAM Acc No: C01-093307

XRPX Acc No: N01-217991

**Black toner for image formation comprises at least a binding resin, solid wax, carbon black and a charge control agent comprising a azo metallic compound**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000352844	A	20001219	JP 99164721	A	19990611	200132 B

Priority Applications (No Type Date): JP 99164721 A 19990611

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000352844	A	32	G03G-009/09	

Abstract (Basic): JP 2000352844 A

NOVELTY - A black toner has black toner particles including at least a binding resin, solid wax, carbon black and a charge control agent.

DETAILED DESCRIPTION - In the black toner having black toner particles including at least a binding resin, solid wax, carbon black and a charge control agent:

(1) a weight average particle size of toner is 3 - 10  $\mu$ m;

(2) average primary particle size of carbon black is 13 - 60  $\mu$ m,

(a) is less than or equal to (b) when the number of particles of aggregation block of less than 10 primary particles is (a), and that of more than 10 primary particles is (b); and

(3) the charge control agent is an azo metallic compound.

The azo metallic compound has formula (I);

M=metallic element;

R1, R3=H, 1-18C alkyl group, 2-18C alkenyl group, sulfone amide group, mecy group, sulfonic acid group, carboxy ester group, hydroxy group, 1-18C alkoxy group, acetyl amino group, benzoyl amino group or halogen atom;

R2, R4=H or nitro group;

R5, R6=H, halogen atom, nitro group, carboxyl group, anilide group, 1-18C alkyl group, alkenyl group, alkyl group, alkoxy group, aryl group, carboxy ester group or a formula (II);

X=H, lower alkyl group, lower alkoxy group, nitro group or halogen atom;

m=1 - 3;

A+=hydrogen ion, sodium ion, potassium ion, ammonium ion or their mixture.

USE - Effectively used in an electrophotographic process.



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-352844

(P2000-352844A)

(43)公開日 平成12年12月19日(2000.12.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G	9/09	G 0 3 G 9/08	3 6 1 2 H 0 0 5
	9/08		
	9/097		3 4 6
	9/087		3 6 5
			3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 32 頁)

(21)出願番号 特願平11-164721

(22)出願日 平成11年6月11日(1999.6.11)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 加藤 政吉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

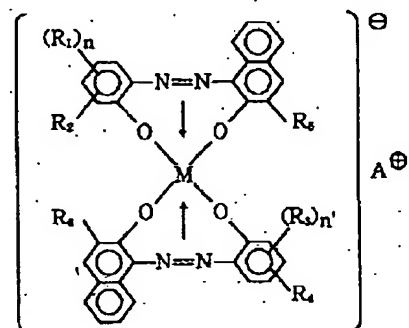
(54)【発明の名称】 ブラックトナー、その製造方法及び画像形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 着色力が高く、帯電性が良好で、重量平均粒径が小さく、且つ粒度分布がシャープなブラックトナーの提供。

【解決手段】 トナーの重量平均粒径が3～10μmであり、カーボンブラックの平均一次粒子径が13～60nmであり、かつ、ブラックトナー粒子中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたときa≤bであり、荷電制御剤が下記一般式(1)で示されるアゾ系金属化合物であることを特徴とする。

一般式(1)



[Mは金属元素を、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルキル基などを、n及びn'は1～3の整数を、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は、水素原子又はニトロ基を、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、水素原子、ハロゲン原子などを、A<sup>+</sup>は水素イオン、ナトリウムイオンなどを示す。]

## 【特許請求の範囲】

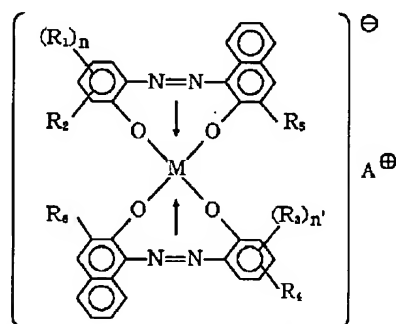
【請求項1】 少なくとも結着樹脂と、固体ワックスと、カーボンブラックと、荷電制御剤とを含有するブラクトナー粒子を有するブラクトナーにおいて、

- ①トナーの重量平均粒径が3～10 $\mu$ mであり、  
 ②カーボンブラックの平均一次粒子径が13～60nmであり、かつ、ブラクトナー粒子中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたときa $\leq$ bであり、  
 ③荷電制御剤が下記式(1)で示されるアゾ系金属化合物である

ことを特徴とするブラクトナー。

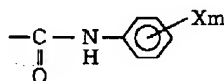
## 【化1】

一般式(1)



[Mは金属元素を示す。R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルキル基、C<sub>2</sub>～<sub>18</sub>のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は、水素原子又はニトロ基を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は同じ或いは異なっており、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、アニド基、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は

## 【化2】



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、同一或いは異なっており、A'は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【請求項2】 該カーボンブラックの分散状態がa $\leq$ b $\leq$ 3aであることを特徴とする請求項1に記載のブラクトナー。

【請求項3】 該カーボンブラックの平均一次粒子径が25～55nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載のブラクトナー。

【請求項4】 該カーボンブラックのDBP吸油量が30～100ml/100gであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のブラクトナー。

【請求項5】 該カーボンブラックのDBP吸油量が30～70ml/100gであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のブラクトナー。

【請求項6】 該ブラクトナー粒子におけるカーボンブラックの含有量A(重量%)及びアゾ系金属化合物の含有量B(重量%)は、下記関係3 $\leq$ A/B $\leq$ 50

を満足することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のブラクトナー。

【請求項7】 該ブラクトナー粒子における該カーボンブラックの含有量Aが2～20重量%であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のブラクトナー。

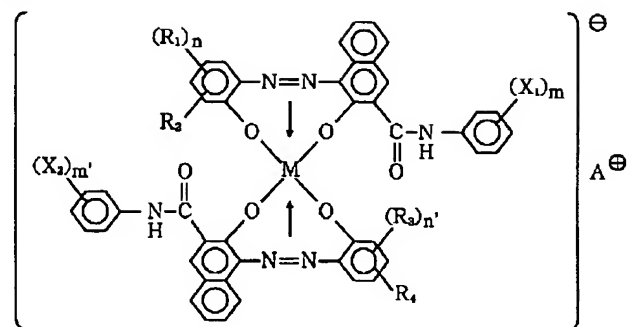
【請求項8】 該ブラクトナー粒子におけるアゾ系金属化合物の含有量Bが0.1～3.0重量%であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のブラクトナー。

【請求項9】 該一般式(1)におけるXは、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のブラクトナー。

【請求項10】 該アゾ系金属化合物は、下記一般式(2)で示される化合物を含むことを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のブラクトナー。

## 【化3】

一般式 (2)



[Mは金属元素を示す。X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は同じ或いは異なっており、m及びm'は1～3の整数を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルキル基、C<sub>2</sub>～<sub>18</sub>のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は水素原子又はニトロ基を示し、A<sup>+</sup>は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【請求項11】 該一般式(2)におけるXは、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項10に記載のブラクトナー。

【請求項12】 該ブラクトナー粒子は、4μm以下の粒径のトナー粒子を20個数%以下含有し、且つ12.7μm以上のトナー粒子を1.5体積%以下含有していることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載のブラクトナー。

【請求項13】 該固体ワックスは、長鎖アルキル基を有するエステルワックス成分を含有していることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のブラクトナー。

【請求項14】 該ブラクトナー粒子は、極性官能基を含む高分子重合体をさらに含有していることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のブラクトナー。

【請求項15】 該ブラクトナー粒子は、該アゾ系金属化合物以外の荷電制御剤をさらに含有していることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載のブラクトナー。

【請求項16】 該ブラクトナーが、水系媒体中で重合性単量体を組成物を重合することにより得られたことを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のブラクトナー。

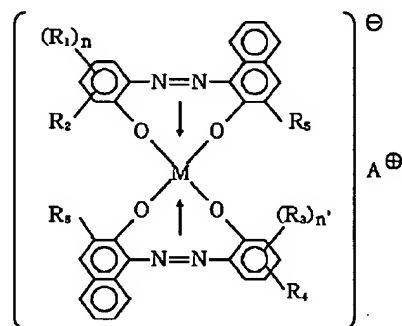
【請求項17】 少なくとも第1の重合性単量体、カー

ボンブラック及びアゾ系金属化合物を混合して、該重合性単量体中に該カーボンブラック及び該アゾ系金属化合物が分散された分散液を調製する工程；少なくとも得られた分散液、第2の重合性単量体及び固体ワックスを混合して、重合性単量体を調製する工程；及び得られた重合性単量体組成物を水系媒体中で重合することによりブラクトナー粒子を製造する工程を有するブラクトナー粒子の製造方法であって、

該アゾ系金属化合物は、下記式(1)で示される化合物を有しており、

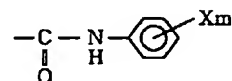
【化4】

一般式 (1)



[Mは金属元素を示す。R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルキル基、C<sub>2</sub>～<sub>18</sub>のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は、水素原子又はニトロ基を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は同じ或いは異なっており、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、アニリド基、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は

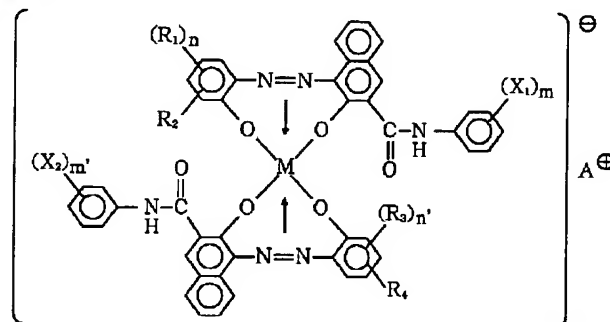
【化5】



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキ

シ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、 $m$ は1～3の整数を示し、 $R_5$ 及び $R_6$ は、同一或いは異なっており、 $A^+$ は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。] 該カーボンブラックは、平均一次粒子径が13～60 $\mu$ mであり、かつ、ブラクトナー粒子中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数を $a$ 、10個以上の凝集塊の粒子数を $b$ としたとき $a \leq b$ であり、トナーの重量平均粒径が3～10 $\mu$ mであることを特徴とするブラクトナー粒子の製造方法。

一般式(2)



[ $M$ は金属元素を示す。 $X_1$ 及び $X_2$ は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、 $X_1$ 及び $X_2$ は同じ或いは異なっており、 $m$ 及び $m'$ は1～3の整数を示し、 $R_1$ 及び $R_3$ は、水素原子、 $C_1 \sim 18$ のアルキル基、 $C_2 \sim 18$ のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim 18$ のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、 $R_1$ 及び $R_3$ は同じ或いは異なっており、 $n$ 及び $n'$ は1～3の整数を示し、 $R_2$ 及び $R_4$ は水素原子又はニトロ基を示し、 $A^+$ は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【請求項20】 該一般式(2)における $X$ は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項19に記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項21】 該分散液は、該第1の重合性単量体100重量部に対して、10～40重量部の該カーボンブラック及び0.2～5重量部の該アゾ系金属化合物を含有していることを特徴とする請求項17乃至20のいずれかに記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項22】 該重合性単量体組成物は、該分散液100重量部に対して、該第2の重合性単量体を20～100重量部、固体ワックスを0.1～5重量部含有していることを特徴とする請求項17乃至21のいずれかに記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項23】 該重合性単量体組成物は、該カーボン

【請求項18】 該一般式(1)における $X$ は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示すことを特徴とする請求項17に記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項19】 該アゾ系金属化合物は、下記一般式(2)で示される化合物を含むことを特徴とする請求項17に記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【化6】

ブラックを2～20重量%、固体ワックスを0.2～2重量%及び該アゾ系金属化合物を0.1～3.0重量%含有していることを特徴とする請求項17乃至22のいずれかに記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項24】 該カーボンブラックは、DBP吸油量が30～100ml/100gであることを特徴とする請求項17乃至23のいずれかに記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項25】 該カーボンブラックは、DBP吸油量が30～70ml/100gであることを特徴とする請求項17乃至23のいずれかに記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項26】 該カーボンブラックは、平均一次粒径が25～55 $\mu$ mであることを特徴とする請求項17乃至25のいずれかに記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項27】 該固体ワックスは、長鎖アルキル基を有する固体ワックス成分を含有していることを特徴とする請求項17乃至26のいずれかに記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項28】 該重合性単量体組成物は、極性官能基を含む高分子重合体をさらに含有していることを特徴とする請求項17乃至27のいずれかに記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項29】 該重合性単量体組成物は、該アゾ系金属化合物以外の荷電制御剤をさらに含有していることを特徴とする請求項17乃至28のいずれかに記載のブラクトナー粒子の製造方法。

【請求項30】 潜像保持体に保持される静電潜像を、

ブラックトナーにより現像して、トナー画像を形成する工程；該潜像保持体に形成されたトナー画像を、中間転写体を介して又は介さずに記録材上に転写する工程；及び該記録材上に転写されたトナー画像を定着する工程を有する画像形成方法において、該ブラックトナーが請求項1乃至29のいずれかに記載のブラックトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項31】 該トナー画像は、該ブラックトナー粒子及び有彩色のカラートナーを有するカラートナー画像であることを特徴とする請求項30に記載の画像形成方法。

【請求項32】 該トナー画像は、該ブラックトナー粒子、シヤントナー、マゼンタトナー及びイエロートナーを有するフルカラートナー画像であることを特徴とする請求項30に記載の画像形成方法。

【請求項33】 該潜像保持体は、電子写真用感光体からなることを特徴とする請求項30乃至32のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法に用いられるブラックトナー及びその製造方法、さらに該トナーを用いる画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真プロセスを用いる現像剤は、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂又はエポキシ樹脂の如き結着樹脂に着色剤や荷電制御剤さらには離型剤を加え熔融混練し、均一に分散せしめた後、所定の粒度に粉碎し、さらに過剰の微粉及び粗粉を分級器を用いて除去する粉碎法による製造方法が一般的である。しかしながら、最近の更なる高画質化に伴いトナーの粒度分布をさらにシャープ化することが必要になってきた。

【0003】コールターカウンターにより測定した重量平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下になるに従い、従来では問題にならなかった使用原材料の均一分散性や効率の高い粉碎性、更にはシャープな粒度分布にトナーを分級することが極めて難しくなる傾向にある。

【0004】これら粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号公報、特公昭43-10799号公報及び特公昭51-14895号公報により懸濁重合法によるトナー粒子の製造方法が提案されている。懸濁重合法においては重合性単量体、着色剤及び重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を、均一に溶解または分散せしめて単量体組成物を調製した後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、たとえば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る方法である。

【0005】この製造方法は、粉碎工程を経ないためトナー粒子に脆性を付与せしめる必要がなく、更に従来の粉碎法では使用することが困難であった低軟化点物質を多量に使用することができることから材料の選択幅が広がる。トナー粒子表面に疎水性の材料である離型剤や着色剤が露出しずらく、このためトナー担保持部材、感光体、転写ローラー及び定着器への汚染が少ないという特徴を有しており、最近注目されている。

【0006】更に近年、デジタルフルカラー複写機やプリンターが実用化され、トナーにおいては画像忠実性／離型性／色再現性の如き特性をさらに向上させる必要が生じてきた。

【0007】画像忠実性に求められる要求品質として、デジタルフルカラー複写機においては白黒複写機と較べ多量のトナーを感光体から転写材に転写させる必要があることや、従来の更なる高画質化に対応すべくより微小ドットに対応したトナーの微小粒径化の要求が予想され、この点からも比較的容易に粒度分布がシャープで微小粒径のトナー粒子が製造できる重合法は優れた特性を有している。

【0008】しかし、前記重合法でトナー粒子を作製する際、着色剤としてカーボンブラックを使用した場合、問題が多く発生した。

【0009】第一に、カーボンブラックは表面にキノン基の如き、重合性単量体の重合性を阻害する官能基を持ち、そのため重合速度は小さくなり、重合度が上がらず、造粒時に粒子が不安定となり、凝集、合一を引き起こし、粒子として取り出すのが困難になる。

【0010】第二に、カーボンブラックを重合性単量体中に分散する際、カーボンブラックは他の顔料と比較して一次粒径が小さく、比表面積が大きく、非常に分散し難く、遊離したカーボンブラックが発生し易くなる。

【0011】第三に、カーボンブラックは導電性があるために、トナー表面の電荷がリークしやすく、現像時にカブリ、トナー飛散の如き問題が生じやすい。

【0012】これらの問題点を解決するために、例えば重合性阻害に対しては、特開昭56-116044号公報のように、表面をグラフト化したカーボンブラックを使用する方法及び特開昭63-210849号公報のようにアルミニウムカップリング剤で表面処理したカーボンブラックを使用する方法等がある。しかしながら、これらの方法はカーボンブラックを表面処理するための工程が煩雑で手間が掛かり、製造費用がかさみ、工業的には採用は困難である。

【0013】分散性に関しては、特開昭64-35457号公報及び特開平1-145664号公報で、特定の分散剤を使用して分散性を向上させる方法が提案されているが、十分に解決されたとは言えない状況である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述

の如き問題点を解決したブラックトナー、その製造方法及び画像形成方法を提供することである。

【0015】本発明の目的は、着色力が高く、帯電性が良好なブラックトナー及びそれを用いた画像形成方法を提供することである。

【0016】本発明の目的は、重量平均粒径が小さく、且つ粒度分布がシャープなブラックトナー及びそれを用いた画像形成方法を提供することである。

【0017】本発明の目的は、重合法でトナーを作製する際に、安定した粒子が得られ、着色力が高く、帯電性が良好なブラックトナーの製造方法を提供することである。

【0018】本発明の目的は、重合法でトナーを作製する際、安定した粒子が得られ、着色力が高く、帯電性が良好なブラックトナーを提供することである。

【0019】本発明の目的は、重量平均粒径が小さく、且つ粒度分布がシャープなブラックトナーの製造方法を提供することである。

【0020】

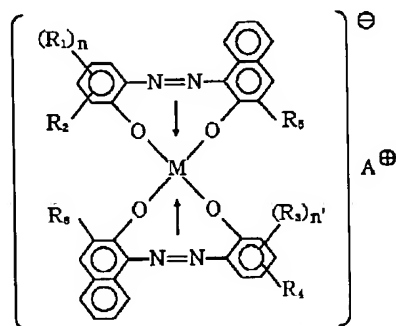
【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂と、固体ワックスと、カーボンブラックと、荷電制御剤とを含有するブラックトナーにおいて、  
①トナーの重量平均粒径が3～10 $\mu$ mであり、  
②カーボンブラックの平均一次粒子径が13～60nmであり、かつ、ブラックトナー粒子中の分散状態において、一次粒子が10個未満の凝集塊の粒子数をa、10個以上の凝集塊の粒子数をbとしたときa $\leq$ bであり、  
③荷電制御剤が下記式(1)で示されるアゾ系金属化合物である

ことを特徴とするブラックトナーに関する。

【0021】

【化7】

一般式(1)

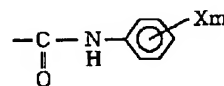


〔Mは金属元素を示す。R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルキル基、C<sub>2</sub>～<sub>18</sub>のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は、水素原子又はニ

トロ基を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は同じ或いは異なっており、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、アニリド基、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は

【0022】

【化8】



を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、同一或いは異なっており、A<sup>+</sup>は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【0023】また、本発明は、少なくとも第1の重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系金属化合物を混合して、該重合性単量体中に該カーボンブラック及び該アゾ系金属化合物が分散された分散液を調製する工程；少なくとも得られた分散液、第2の重合性単量体及び固体ワックスを混合して、重合性単量体を調製する工程；及び得られた重合性単量体組成物を水系媒体中で重合することによりブラックトナー粒子を製造する工程を有するブラックトナー粒子の製造方法であって、該アゾ系鉄化合物は、上記式(1)で示される化合物を用い、該カーボンブラックは、平均一次粒径aが13～60nmであり、トナー中のカーボンブラックの分散状態を上記値にすることを特徴とするブラックトナー粒子の製造方法に関する。

【0024】さらに、本発明は、潜像保持体に保持される静電潜像を、ブラックトナーにより現像して、トナー画像を形成する工程；該潜像保持体に形成されたトナー画像を、中間転写体を介して又は介さずに記録材上に転写する工程；及び該記録材上に転写されたトナー画像を定着する工程を有する画像形成方法において、該ブラックトナーとして、上記のブラックトナーを用いることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0025】本発明者は、鋭意検討の結果、特定の物性のカーボンブラックと特定のアゾ系金属化合物を、固体ワックス存在下で併用することにより、カーボンブラックの凝集性が抑制され、トナー中からのカーボンブラックの遊離が飛躍的に抑制され、着色力や製造安定性が改善される。さらに、カーボンブラックの分散性が制御されるため、DBP吸油量の小さい、トルエン抽出量の少ないカーボンブラックを使用することができるようになり、トルエン抽出量の少ないカーボンブラックを使用することで重合法によりトナー粒子を製造する際に、重合阻害性を防止することができ、DBP吸着量の小さいカーボンブラックを均一に分散制御することで粒度分布のシャープなトナーを製造することができる。加えて、カ



ーボンブラックがトナー粒子中での内包化が達成され、これまでカーボンブラックが遊離して問題となるトナー表面の導電性が高まることによるトナーの帯電性能の低下を解決し、これまでのカーボンブラック使用時よりも優れた帯電性を得られることを見出したのである。特開平7-064337号公報にも、DBP吸着量の小さいカーボンブラックと特定構造の金属含有化合物の組合せの記載はあるが、本発明の重合合法トナーに適用した場合、カーボンブラックの遊離が抑制できず必ずしも満足のいくものではなかった。

#### 【0026】

【発明の実施の形態】本発明の特徴は、ブラックトナーは、重合性単量体及び着色剤を少なくとも含む重合性単量体組成物を水系媒体中で重合して得られるブラックトナー粒子を有しており、着色剤として、平均一次粒径が $13\sim60\text{m}\mu$ のカーボンブラックを用い、分散剤として特定のアゾ系金属化合物および固体ワックスを用いてトナー中のカーボンブラックの分散状態をコントロールすることである。

【0027】前述したように、カーボンブラックは他の顔料と比較して分散しがたい顔料であり、特に重合性単量体に分散させる場合、十分な剪断力が掛からないことからカーボンブラックの遊離を抑制するのが非常に困難であった。この課題に対して、本発明者は、特定のアゾ系金属化合物と、吸油量の小さいカーボンブラックを固体ワックス存在下で併用することで解決したのである。

【0028】本発明に用いられるカーボンブラックのように吸油量が小さいカーボンブラックは、分散が難しく、着色力向上とトナーの帯電特性の両立が難しく、電子写真用トナーには通常使用されなかった。

【0029】しかしながら、本発明者は、特定のアゾ系金属化合物を分散剤に使用した場合、固体ワックス存在下で、従来使用されていたカーボンブラックよりもはるかに粒子中での均一な分散が達成され、なおかつ、トナー表面に存在しにくくなり、逆に従来のカーボンブラックを含有するトナーよりも帯電特性に優れることを見出したのである。

【0030】懸濁重合トナーを製造する際には、顔料を十分に分散させるために、使用する重合性単量体中に少なくとも前記の特定なカーボンブラックと、前記の特定なアゾ系鉄化合物を前分散するマスターバッチ工程を行うと、カーボンブラックを重合性単量体に対して、より高濃度で分散することができるため、分散液に剪断力がより掛け易くなり、カーボンブラックの分散効果が大きくなることから、特に好ましい。

【0031】本発明のカーボンブラックは、DBP吸油量が $3\sim100\text{ml}/100\text{g}$ であるのも一つの特徴である。吸油量が $100\text{ml}/100\text{g}$ を超えるとカーボンブラックがトナー表面に存在しやすくなり、特に、高温下でのトナーの転写性向上と、トナーの着色力向上が

困難になる。一方、吸油量が $30\text{ml}/100\text{g}$ 未満の場合には、トナー粒子中のカーボンブラックの分散性が充分ではなく、着色力の低下やトナーの帯電量の低下が生じやすくなる。

【0032】このカーボンブラックの吸油量は、好ましくは $30\sim70\text{ml}/100\text{g}$ 、さらに好ましくは $35\sim55\text{ml}/100\text{g}$ であることが良い。

【0033】さらに、本発明に用いられるカーボンブラックは、通常のトナーに使用されているものよりも比表面積及びトルエン抽出量が少ないものである。比表面積が小さく、トルエン抽出量が少ないカーボンブラックは、重合性単量体との濡れ性は低下するものの重合阻害性の官能基が少ないことから、重合阻害性が低い利点がある。

【0034】よって、本発明に用いられるカーボンブラックは、窒素吸着による比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $90\sim30\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $90\sim40\text{m}^2/\text{g}$ であることが良く、さらに、トルエン抽出量が $0.5\%$ 以下、好ましくは $0.001\sim0.3\%$ 、より好ましくは $0.01\sim0.15\%$ であることが良い。

【0035】カーボンブラックの窒素吸着による比表面積が、 $100\text{m}^2/\text{g}$ よりも大きい場合には重合阻害が生じやすくなる。さらに、カーボンブラックのトルエン抽出量が $0.50\%$ を超える場合には、カーボンブラック表面に重合阻害基が多数存在するため、使用に適さない。

【0036】本発明に用いられるカーボンブラックは、平均一次粒子径 $a$ が $13\sim60\text{m}\mu$ 、好ましくは $25\sim55\text{m}\mu$ 、さらに好ましくは $25\sim45\text{m}\mu$ であることが良い。

【0037】カーボンブラックの平均一次粒子径が $13\text{m}\mu$ よりも小さい場合には、本発明が用いる特定のアゾ系金属化合物と長鎖分岐構造を有する固体ワックスを併用したとしても均一な分散が困難であり、使いこなすのが難しく、さらに、平均一次粒径が非常に微細なため、トナー表面に遊離しやすくなる。さらに、カーボンブラックの平均一次粒子径が $60\text{m}\mu$ より大きい場合は、良好に分散してもトナーの着色力が低くなりすぎ、着色力をあげるために、多量に使用すると、トナーの帯電が低下してしまい使用に適さない。

【0038】本発明においては、トナー中の分散状態において、一次粒子が $10$ 個未満の凝集塊の粒子数を $a$ 、 $10$ 個以上の凝集塊の粒子数を $b$ としたとき $a\leq b$ 、好ましくは $a\leq b\leq 3a$ であることが特徴である。 $a>b$ であるとトナーの導電性が高まり、高温下での帯電が不安定となり、カブリ、トナー飛散等が生じやすくなる。

【0039】本発明者らの検討によると、トナー粒子の重量に対し、前記カーボンブラックの含有量 $A$ 〔wt%〕と、前記アゾ系金属錯体化合物の含有量 $B$ 〔wt

％]が、好ましくは下記関係

$$3 \leq A/B \leq 40$$

を満たすことが良く、さらに好ましくは、下記関係

$$3 \leq A/B \leq 30$$

を満たすことが良い。

【0040】カーボンブラックに対してアゾ系金属化合物が少なすぎると、固体ワックス存在下でも分散状態が不安定で着色力が低下しやすい。さらにトナー表面にカーボンブラックが遊離しやすくなる。

【0041】カーボンブラックに対してアゾ系金属化合物が多すぎると、アゾ系金属化合物が二次凝集を起こし易く、分散性が低下するとともに、この二次凝集体が重合阻害を起こし易く、トナー粒子として取り出すのが困難となる。

【0042】本発明において、トナー粒子の重量に対するカーボンブラックの含有量A〔重量％〕が、好ましくは2～20重量％、より好ましくは3～15重量％、さらに好ましくは5～13重量％であることが、高画像濃度とトナーの帯電安定性、カーボンブラックの均一分散性の点で良い。

【0043】カーボンブラックの含有量Aが2重量％未満の場合には、トナーとしての着色力が低く、高画像濃度が達成できず、20重量％を超える場合には、本発明の長鎖分岐構造を有する固体ワックスを使用しても、カーボンブラックの内包化が達成されず、結果として、カブリ、トナー飛散の抑制等が悪化してしまう。

【0044】本発明において、トナー粒子の重量に対するアゾ系金属化合物の含有量B〔重量％〕が、好ましくは0.1～3.0重量％、より好ましくは0.3～2.0重量％、さらに好ましくは0.5～1.5重量％であることが分散液粘度を適正状態に維持して、カーボンブラックの均一分散性を向上させる点で良い。

【0045】アゾ系金属化合物の含有量Bが0.1重量％未満の場合には、分散液粘度が上がらずに、カーボンブラックの分散性向上効果が発揮されず、3.0重量％を超える場合には、逆に分散液粘度が低下してしまい、やはり、カーボンブラックの分散性向上効果が消失してしまう。

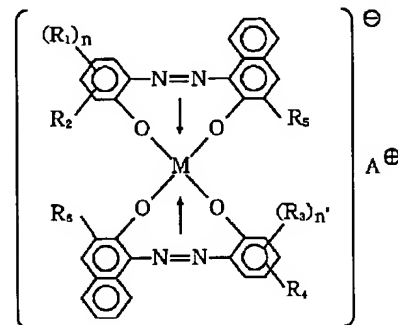
【0046】前述のように、本発明者は、通常使用されなかった吸油量が小さいカーボンブラックを、長鎖分岐構造を有する固体ワックス存在下で特定のアゾ系金属化合物と併用することで、従来のカーボンブラックを使用した懸濁重合トナーよりも優れた電子写真特性を得ることに成功したのである。

【0047】本発明で使用するアゾ系金属化合物は、下記式(1)で示す構造を有している。

【0048】

【化9】

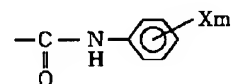
一般式(1)



[Mは金属元素を示す。R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルキル基、C<sub>2</sub>～<sub>18</sub>のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は、水素原子又はニトロ基を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は同じ或いは異なっており、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、アニリド基、C<sub>1</sub>～<sub>18</sub>のアルキル基、アルケニル基、アルアルキル基、アルコキシ基、アリール基、カルボキシエステル基又は

【0049】

【化10】



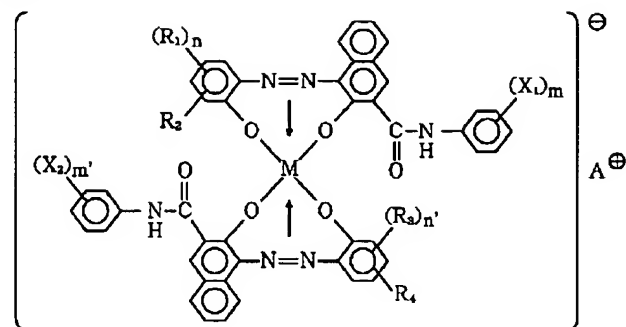
を示し、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、mは1～3の整数を示し、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、同一或いは異なっており、A'は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。]

【0050】上記一般式(1)で示される化合物において、特に下記一般式(2)の鉄化合物が、本発明の重合性単量体中への分散性及び水系媒体中でトナー表面へ存在しやすく、トナー粒度分布がシャープになる点で好ましい。

【0051】

【化11】

一般式 (2)



〔Mは金属元素を示す。X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示し、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は同じ或いは異なっており、m及びm'は1～3の整数を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～<sub>8</sub>のアルキル基、C<sub>2</sub>～<sub>18</sub>のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、C<sub>1</sub>～<sub>8</sub>のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基又はハロゲン原子を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>は同じ或いは異なっており、n及びn'は1～3の整数を示し、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は水素原子又はニトロ基を示し、A<sup>+</sup>は水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン又はそれらの混合物を示す。〕

【0052】前記アゾ系金属化合物はトナーにおいて負荷電制御剤としても用いられる。このアゾ系鉄化合物は公知の手段により合成できる。

【0053】本発明者の検討によれば、上記の一般式(1)で示されるアゾ系金属化合物が、重合性単量体中で特定なカーボンブラックの分散性を向上させるメカニズムは以下の通りであると考えている。

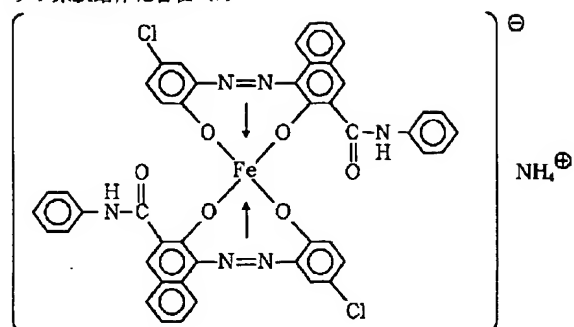
【0054】すなわち、本発明のアゾ系金属化合物は、重合性単量体に対して適度な濡れ性を有しており、発泡等の問題もないためにカーボンブラックの分散液粘度が安定にコントロールできるために、カーボンブラックを分散させるための製造ラチチュードが広く、短時間で均一な分散状態が達成される。

【0055】前記一般式(2)のアゾ系金属錯体化合物の代表的な具体例としては、次のような化合物が挙げられる。

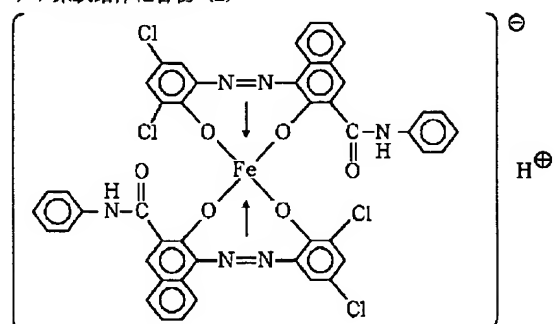
【0056】

【化12】

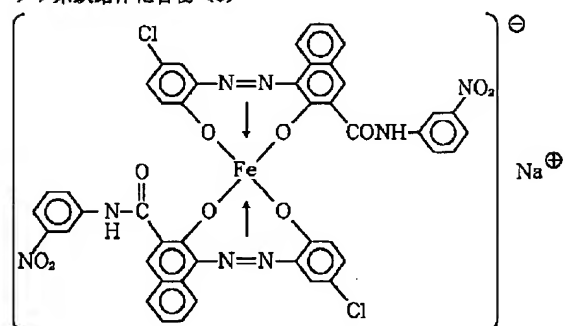
アゾ系鉄錯体化合物 (1)



アゾ系鉄錯体化合物 (2)



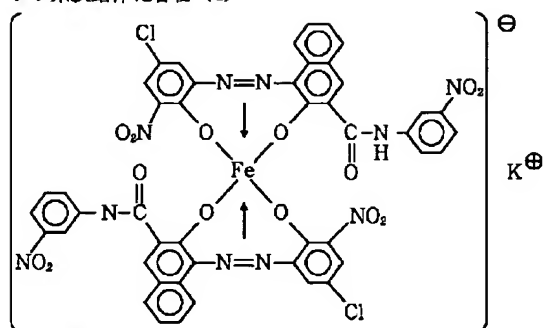
アゾ系鉄錯体化合物 (3)



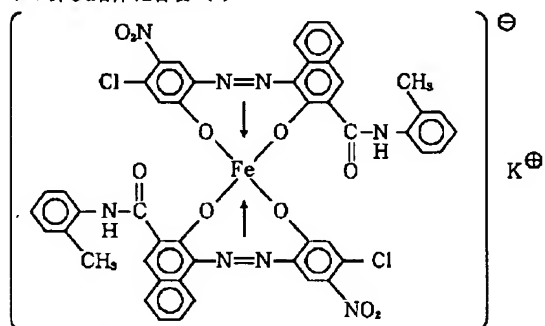
【0057】

【化13】

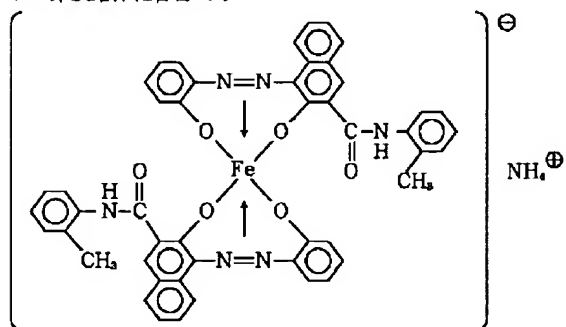
アゾ系鉄錯体化合物 (4)



アゾ系鉄錯体化合物 (5)



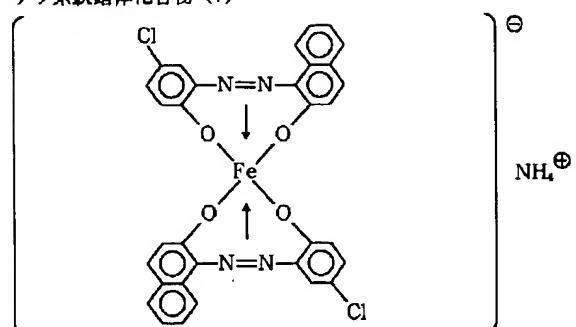
アゾ系鉄錯体化合物 (6)



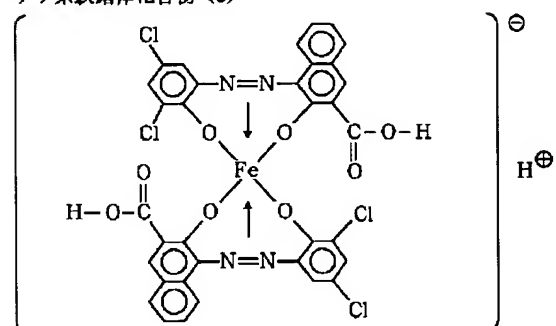
【0058】

【化14】

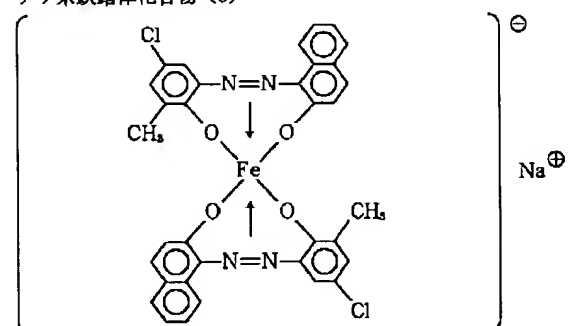
アゾ系鉄錯体化合物 (7)



アゾ系鉄錯体化合物 (8)



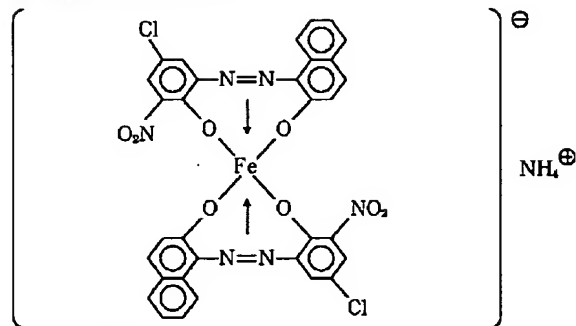
アゾ系鉄錯体化合物 (9)



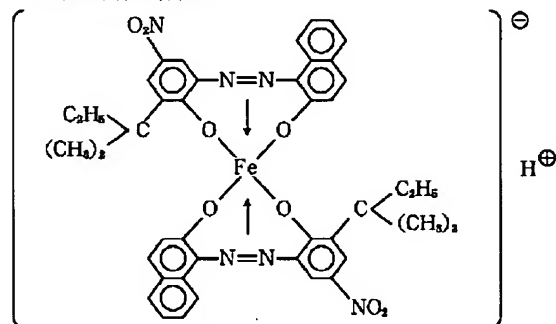
【0059】

【化15】

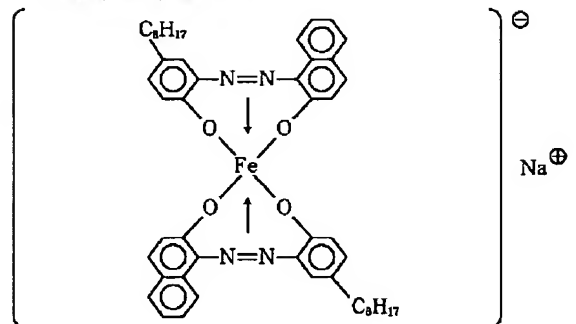
アゾ系鉄錯体化合物 (10)



アゾ系鉄錯体化合物 (11)



アゾ系鉄錯体化合物 (12)



【0060】本発明において、トナー粒子の重量に対する固体ワックスの含有量は、好ましくは0.1～5.0重量%、より好ましくは0.3～3.0重量%、さらに好ましくは0.3～2.0重量%がカーボンブラックの分散状態を安定化させ、内包化を徹底させる点で良い。

【0061】含有量が0.1重量%未満の場合にはカーボンブラックの内包化が不十分で、帯電不良を起こしやすく、カブリやトナー飛散が生じやすくなる。一方、含有量が5重量%を超えるとトナーとしての流動性が悪化し、結果として耐久によりカブリやトナー飛散が発生しやすくなる。

【0062】本発明において、トナー粒子の重量平均粒径 ( $D_4$ ) は、3～10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは4～9  $\mu\text{m}$ であることが高画像濃度と高画質化の両立の点で良い。

【0063】トナー粒子の重量平均粒径が3  $\mu\text{m}$ 未満の場合には、トナー飛散、カブリ等の欠陥を生じ、10  $\mu\text{m}$ を超える場合には、微小ドットの再現性の低下あるいは、転写時の飛び散り等が生じ高画質化の妨げとなる。

【0064】さらに、本発明においては、重合法によりトナー粒子を製造するが、この重合過程で、カーボンブラックは前述の通り重合阻害を生じさせ難いことから、生成されるトナー粒子も超微粉やトナー粒子同士の凝集した粗粉の含有割合が少なく、シャープな粒度分布を有しているものである。

【0065】このトナー粒子の粒度分布として4  $\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が20個数%以下、好ましくは5～15個数%、10.1  $\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子が2.0体積%以下、好ましくは0.1～1.3体積%であることが、トナーの帯電が均一化して好ましい。

【0066】4  $\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子が20個数%より多いと、特に、本発明の一例であるクリーナーレスシステムに適用した場合、トナーリユースによってカブリが発生しやすくなる。

【0067】一方、10.1  $\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子が2.0体積%より多いと、特に、本発明の一例である中間転写体のシステムに適用した場合、飛び散りが発生し

やすくなる。

【0068】さらに、本発明において、トナー粒子中のカーボンブラックの分散状態は、トナー断面を透過型顕微鏡で観察した際に、カーボンブラックは、結着樹脂中にトナー中央部の方に多く存在し、トナー表層にはあまり存在しないことが望ましい。

【0069】本発明において、非磁性トナー及び非磁性トナー粒子とは、飽和磁化が $20 \text{ A m}^2/\text{kg}$ 以下のトナー及びトナー粒子をいう。

【0070】本発明において、非磁性トナーの体積固有抵抗値は、好ましくは $10^{10} \sim 10^{16} \Omega \text{ cm}$ 、より好ましくは $10^{12} \sim 10^{16} \Omega \text{ cm}$ 、さらに好ましくは $10^{13} \sim 10^{16} \Omega \text{ cm}$ であることが長期にわたって、トナーの帯電を安定化させる点で良い。

【0071】非磁性トナーの体積抵抗値が $10^{10} \Omega \text{ cm}$ 未満の場合には、特に高温下においてトナーの帯電が低下しやすく、 $10^{16} \Omega \text{ cm}$ を超える場合には、特に低温下で画像面積比率が2%以下のオリジナル原稿を連続プリントした際、画像濃度が低下しやすくなって好ましくない。

【0072】本発明においては、前記トナーを形成する際、使用する重合性単量体中に前記カーボンブラックと前記アゾ系金属化合物を前分散するマスターバッチ工程における分散液において、特にカーボンブラックの分散性向上の効果が著しい。これは、重合性単量体に対して、カーボンブラックがより高濃度で分散するために粘度が大きくでき、分散効果が大きいためである。さらに、固体ワックスの存在で第2の重合性単量体に希釈しても、カーボンブラックの再凝集が起こりにくい。

【0073】本発明のトナーに用いられる重合性単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -( $m$ -,  $p$ -)-メチルスチレン、 $m$ -( $p$ -)-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン；イソプレン；シクロヘキセン；(メタ)アクリロニトリル；アクリル酸アミドが好ましい。これらは、単独または混合して用いられる。混合して用いる場合には、出版物ポリマーハンドブック第2版II I-P139~192 (John Wiley & Sons 社製)に記載の理論ガラス温度( $T_g$ )が、 $40 \sim 75^\circ\text{C}$ を示すように単量体を適宜組み合わせ用いる。理論ガラス転移温度が $40^\circ\text{C}$ 未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から好ましくなく、 $75^\circ\text{C}$ を超える場合は定着点の上昇をもたらす、特にフルカラートナーの場

合においては各色トナーの混色が不十分となり色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性を著しく低下させ高画質の面から好ましくない。

【0074】本発明において、トナーの樹脂成分のGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) による分子量分布において、重量平均分子量( $M_w$ )が、好ましくは $5,000 \sim 1,000,000$ 、より好ましくは $7,000 \sim 500,000$ であることが良く、重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比( $M_w/M_n$ )が、好ましくは $2 \sim 100$ 、より好ましくは $3 \sim 50$ であることが定着ラチチュードが広く、トナー帯電付与部材の汚染防止の点で良い。

【0075】トナーの樹脂成分の重量平均分子量( $M_w$ )が $5,000$ 未満の場合には、高温側の非オフセット領域が狭くなると同時に、トナーの帯電付与部材の汚染が生じやすく、トナーの帯電不良が生じやすい。 $1,000,000$ を超える場合には、定着性が悪化してしまう。

【0076】さらに、トナーの樹脂成分の $M_w/M_n$ が2未満の場合には、定着可能温度領域が極端に狭くなり、 $100$ を超える場合には、フルカラー画像に適用した場合、ブラック画像が沈んだ感じで違和感が生じ、好ましくない。

【0077】本発明に用いられるアゾ系金属化合物は、荷電制御剤としての機能も有しているが、さらに別の荷電制御剤を併用しても良い。この併用しても良い荷電制御剤としては、公知のものが利用できる。具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が挙げられ、ポジ系として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が挙げられる。

【0078】本発明において、熱定着時の定着部材に対する離型性をよくする目的で、トナー粒子中にさらに炭化水素系化合物である固体ワックス成分を、離型剤の機能を兼ねて用いることが好ましい。本発明に離型剤として好ましく用いられるワックス成分としては、エステルワックス及びこれらの変性物(例えば、酸化物やグラフト処理物)、高級脂肪酸及びその金属塩、アミドワックスがあげられる。これらワックス類は環球法(JIS K 2531)による軟化点が $40 \sim 130^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 120^\circ\text{C}$ を有するものが良い。このワックス成分の軟化点が $40^\circ\text{C}$ 未満の場合にはトナーの耐ブロッキング性及び保形性が不十分であり、 $130^\circ\text{C}$ を超える場合には離型性の効果が不十分となる。

【0079】本発明においては、長鎖アルキル基を有するエステルワックスが好ましく使用でき、具体的には、下記の一般式を満足するエステルワックスが好適であ



る。

【0080】

【化16】



〔上記式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は炭素数 15～45 を有する炭化水素基を夫々示す〕

【0081】更に、本発明においては、上記式で示されるエステル化合物を含有し、且つ、トータルの炭素数が同一であるエステル化合物が 50～95 重量% の範囲で含有されているエステルワックスからなるワックス組成物を使用することが、特に好ましい。

【0082】本発明においては、トータルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量を、下記に説明するガスクロマトグラフィー法（GC法）によって測定した。

【0083】本発明においては、GC-17A（島津製作所製）を用いてガスクロマトグラムを測定した。その際、予めトルエンに 1 重量% の濃度で溶解させた溶液を測定試料とし、その 1 マイクロリットルをオンカラムインジェクターを備えた GC 装置に注入する。カラムは、0.5mm 径×10m 長の Ultra Alloy-1（HT）を用いた。カラムは、初期温度を 40℃ とし、そこから 40℃/min. の昇温スピードで 200℃ 迄昇温させ、更に 15℃/min. で 350℃ まで昇温させ、次いで 7℃/min. の昇温スピードで 450℃ 迄昇温させた。キャリアガスは、He ガスを 50kPa の圧力条件で流した。化合物種の同定をする場合には、別途炭素数が既知のアルカンを注入し、上記と同一の流出時間で測定し、得られたガスクロマトグラム同士を比較することや、ガス化成分をマススペクトマトグラフィーへと導入すること等の方法で構造を同定した。また、炭素数が同一のエステル化合物の含有量は、クロマトグラムの総ピーク面積に対する各ピーク面積の比を求めることで、夫々を算出した。

【0084】本発明において、長鎖アルキル基を有するエステルワックスとして特に好ましく用いられるエステルワックスは、高級アルコール成分と同じく、高級カルボン酸成分から合成されるのが一般的である。これら高級アルコールや高級カルボン酸成分は、通常天然物から得られることが多く、一般的には、偶数の炭素数を有する混合物から構成されている。これら混合物をそのままエステル化した場合は、目的とするエステル化合物の他に各種の類似構造物を持つ副生成物が副生するため、トナーの各特性に悪影響を及ぼし易い。このため、本発明においては、原材料や生成物を溶剤抽出や減圧蒸留操作を用いて精製することによって得られるエステルワック

スを使用することが好ましい。

【0085】また、上記したガスクロマトグラフィー法による測定において、トータルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量が 50 重量% 未満のものは、複雑な結晶多形や凝固点降下を生じるため、トナー中に含有させた場合には、主としてトナーの耐ブロッキング特性や現像特性に弊害を及ぼす原因の 1 つとなり易い。更に、本発明において、上記したようなエステル化合物を使用した場合には、所定のトナーの流動性が得られにくく、また、キャリア粒子や感光体表面にエステルワックスに起因するフィルミングが生じ易いので、トナーの摩擦帯電量が低下し、十分な摩擦帯電量を継続して得ることが困難となる。

【0086】従って、本発明においては、エステルワックス中に、トータルの炭素数が同一のエステル化合物が、好ましくは 55～95 重量%、さらに好ましくは 60～95 重量% の範囲で含まれているものを使用するとよい。更に、本発明においては、エステルワックス中に一番多く含有されているトータルの炭素数が同一のエステル化合物と、トータルの炭素数が該炭素数に対して ±2 の範囲にあるエステル化合物を含めたエステル化合物の総含有量が、好ましくは 80～95 重量%、より好ましくは 90～95 重量% であるものを使用するとよい。

【0087】本発明においてのトナーを構成する際に最も好ましいエステルワックスは、下記の一般式で表される特に一連の炭素数が 44 であるエステル化合物が、エステルワックス中に 50～95 重量% 程度含まれているものである。

【0088】

【化17】



〔式中、 $R_1'$  及び  $R_2'$  は炭素数 15～45 の直鎖状長鎖のアルキル基を示す〕

【0089】更に、上記式で表されるエステル化合物の  $R_1'$  及び  $R_2'$  が、飽和炭素水素基、より好ましくはアルキル基、さらに好ましくは直鎖状のアルキル基である化合物であることが好ましい。特に、 $R_1'$  が炭素数 15～45 の直鎖状のアルキル基であり、 $R_2'$  が炭素数 16～44 の直鎖状のアルキル基であるエステル化合物が好ましい。このようなものとしては、具体的には、例えば、以下のエステル化合物が挙げられる。

【0090】

【化18】

	総炭 素数
(1) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	36
(2) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	38
(3) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> CH <sub>3</sub>	38
(4) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> CH <sub>3</sub>	40
(5) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	40
(6) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub>	40
(7) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	42
(8) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub>	42
(9) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> CH <sub>3</sub>	42
(10) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> CH <sub>3</sub>	44
(11) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>19</sub> CH <sub>3</sub>	44
(12) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub>	44
(13) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub>	46
(14) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>43</sub> CH <sub>3</sub>	60
(15) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>27</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> CH <sub>3</sub>	50
(16) ... CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>48</sub> COO -(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> CH <sub>3</sub>	68

【0091】本発明のトナーにおいて使用する上記のようなエステル化合物を有するエステルワックスとしては、ASTM D3418-8に準じて吸熱曲線を測定した場合に、該吸熱曲線の主体極大ピーク（メインピーク）値の温度（以下、「融点」と呼ぶ）が、40～90℃、より好ましくは55～85℃の範囲にあるものが、トナーの低温定着性、耐オフセット性の向上を図る上で好ましい。

【0092】即ち、融点が40℃未満であるエステルワックスは、エステルワックスの自己凝集力が弱いため、結果として、トナーの耐高温オフセット性を低下させる傾向がある。一方、融点が90℃を超えるエステルワックスは、直接重合方法によりトナー粒子を得る場合においては水系媒体中で良好に造粒及び重合を行うため、融点が高いと造粒中にエステルワックスが析出してきてしまい、粒度分布のシャープな造粒が困難になる傾向がある。

【0093】本発明において、ASTM D3418-8に準ずる測定は、パーキンエルマー社製DSC-7を用いて行った。装置検出部の温度補正は、インジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いた。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/min.で測定を行った。

【0094】また、本発明に用いるエステルワックスは、硬度0.5～5.0を有するものであることが好ましい。このエステルワックスの硬度は、直径20mmφで厚さが5mmの円筒形状のサンプルを作製した後、島津製作所製のダイナミック超微小硬度計（DUH-200）を用いてビッカース硬度を測定した値である。測定条件としては、0.5gの荷重で負荷速度が9.67mm/秒の条件下、10μm変位させた後15秒間保持し、得られた打痕形状を測定してビッカース硬度を求めた。本発明者らの検討によれば、上記の方法で測定した硬度が0.5未満のエステルワックスを用いた場合には、定着器の圧力依存性及びプロセススピード依存性が大きくなり、耐高温オフセット性効果が低下し易くなる。他方、硬度が5.0を超える場合には、トナーの保存安定性が低下し、また、エステルワックス自身の自己凝集力も小さいため、耐高温オフセット性が低下する傾向がある。

【0095】本発明で使用するエステルワックスは、重量平均分子量（Mw）が200～2,000、数平均分子量（Mn）が150～2,000であることが好ましく、より好ましくはMwが300～1,000、Mnが250～1,000であるものが好ましい。即ち、Mwが200未満であり、Mnが150未満のエステルワックスを使用した場合には、トナーの耐ブロッキング性が

低下すると共に、低分子量成分が表面に存在し易くなり、トナーの流動性が低下する。一方、 $M_w$ が2,000を超え、 $M_n$ が2,000を超えるエステルワックスを使用した場合には、トナーを製造する場合に造粒性が阻害され、トナーの合いが生じやすくなる。

【0096】本発明において、ワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定した。

【0097】(GPC測定条件)

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : GMH-HT30cm2連 (東ソー社製)

温度 : 135°C

溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0ml/min

試料 : 0.15%の試料を0.4ml注入

【0098】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用した。更に、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出した。

【0099】本発明において、ブラックトナーは、前述の重合性単量体の重合によって合成された樹脂に加えて他の樹脂を含有することができる。

【0100】このような他の樹脂をさらに含有するブラックトナー粒子は、重合法によるブラックトナー粒子の製造過程において、少なくとも重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系金属化合物と共にこの他の樹脂を添加して重合性単量体組成物を調製し、この調製された重合性単量体組成物を重合することによって製造することができる。

【0101】例えば、水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用することができないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基の如き親水性官能基含有の重合性単量体成分をトナー粒子中に導入する時には、これらとスチレンあるいはエチレンの如きビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体の如き共重合体の形にして、あるいはポリエステル、ポリアミドの如き重縮合体、ポリエーテル、ポリイミンの如き重付加体の形とすれば、使用することが可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー粒子中に共存させることは、重合性単量体組成物の水系媒体中での重合時に前述のワックス成分を相分離させ、トナー粒子においてより内包化が強力となり、本発明の目的とするトナーの性能を向上させることが出来るので好ましい態様である。

【0102】この極性官能基を含む高分子重合体のトナー粒子の重量に対する含有量としては、好ましくは1~20重量%、より好ましくは2~16重量%であることが良い。

【0103】この極性官能基を含む高分子重合体の含有量が1重量%未満の場合には、内包化させたワックスがトナー表面に出て離型効果を発揮するには少な過ぎ、20重量%を超える場合には、ワックスを内包させるのが難しくなり、結果としてトナー帯電付与部材の汚染が早くなり好ましくない。

【0104】この極性官能基を含む高分子重合体の重量平均分子量は、5,000以上が好ましく用いられる。重量平均分子量が5,000未満、特に4,000を下回ると、極性官能基を含む高分子重合体が表面付近に集中し易い為、現像性や耐ブロッキング性に悪い影響が生じ易くなり好ましくない。

【0105】重合性単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の高分子重合体を重合性単量体組成物中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、より耐オフセット性の高いトナーを得ることが出来る。

【0106】本発明において重合法によりトナー粒子を製造するために用いられる重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤;ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化係重合開始剤が用いられる。

【0107】この重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には重合性単量体に対し0.5~20重量%であることが、トナーの分子量分布を制御し、かつ反応条件のラチチュードを広げることから好ましい。重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0108】トナー粒子を重合法で製造する際に、重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤を更に添加してトナー粒子を製造することも可能である。

【0109】本発明において、重合工程に用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチ

ルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が水相に分散させて使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～10重量部を使用することがシャープな粒度分布を達成し、かつトナー粒子を合一させることから好ましい。

【0110】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることができる。これら分散剤の微細化のため0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0111】本発明に係るブラックトナー粒子は、以下の如き製造方法によって具体的に製造することが可能である。

【0112】重合性単量体中にカーボンブラック及びアゾ系金属化合物、さらに必要に応じて荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー又はメディア分散機の如き混合装置によって均一に溶解又は分散せしめて重合性単量体組成物を調製する。この調製された重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー又はホモジナイザーの如き混合装置により分散せしめる。好ましくは重合性単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明のトナーを用いた画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物を除去するために重合反応後半、又は、重合反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。重合反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄し、ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0113】本発明のブラックトナー粒子の製造方法においては、前述した通り、トナー粒子中でのカーボンブラックの分散性を向上させるために、マスターバッチ工

程を経て重合性単量体組成物を調製する。

【0114】具体的には、第1の重合性単量体100重量部に対して、好ましくは10～40重量部、より好ましくは10～25重量部のカーボンブラック及び好ましくは0.2～5重量部、より好ましくは0.5～3重量部のアゾ系金属化合物を混合して分散させることにより、重合性単量体に対してカーボンブラックを非常に高濃度にして混合できるため、分散液の粘度が高まり、混合時のシェアが充分にかかることから、アゾ系金属化合物による分散効果との組合わせで、カーボンブラックの分散性を飛躍的に向上させることができる。

【0115】カーボンブラックの混合量が10重量部未満の場合には、アゾ系金属化合物を使用したとしても分散液の粘度が小さく、十分な分散は達成しにくい。一方、40重量部を超える場合には、分散液の粘度をコントロールしづらくなり、結果として分散が不均一になりやすい。

【0116】アゾ系金属化合物の混合量が0.2重量部未満の場合には、分散液の粘度を高める効果が不十分であり、一方、5重量部を超える場合には、逆にまた粘度が低下してしまい分散が不均一になりやすい。

【0117】この第1の重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系金属化合物、必要に応じてワックス成分及び／又は荷電制御剤を含有する（マスターバッチ）分散液の粘度は、好ましくは100～2000センチポイズ、より好ましくは150～1600センチポイズであることが良い。

【0118】この分散液の粘度が100センチポイズ未満の場合には、粘度が低すぎ分散のシェアがかからず、カーボンブラックの均一分散が難しくなる。一方、2000センチポイズを超える場合には、粘度が高すぎ、均一な分散状態が維持しにくくなると同時に、排出性も悪化し、生産性が低下してしまう。

【0119】この分散液を第2の重合性単量体及びさらに本発明の第1のワックス成分、極性官能基を含む高分子重合体、荷電制御剤、重合開始剤及び第2の固体ワックスを含むその他の添加剤と混合して重合性単量体組成物を調製する。

【0120】この分散液100重量部に対する第2の重合性単量体の混合量は、好ましくは20～100重量部、より好ましくは30～70重量部であることが、マスターバッチ成分の第2の重合性単量体への均一分散性の点で良い。

【0121】この第2の重合性単量体の混合量が20重量部未満の場合には、均一に分散するまでに時間を要し、100重量部を超える場合には、カーボンブラックの再凝集等が生じやすくなり、やはり均一分散に時間がかかってしまう。

【0122】この重合性単量体組成物中での重合性単量体組成物の重量に対するカーボンブラックの含有割合

は、好ましくは2～20重量%、より好ましくは3～15重量%であることがトナーの着色力及びトナーの帯電安定化の点で良い。

【0123】重合性単量体組成物中でのカーボンブラックの含有割合が、2重量%未満の場合には、高画像濃度を達成するのが難しくなり、20重量%を超える場合には、特に高温下でのトナーの帯電が低くなりやすい。

【0124】この重合性単量体組成物中での重合性単量体組成物の重量に対するアゾ系金属化合物の含有割合は、好ましくは0.1～3.0重量%、より好ましくは0.2～2.0重量%であることが分散液粘度を適正状態に維持して、カーボンブラックの均一分散性を向上させる点で良い。

【0125】重合性単量体組成物中でのアゾ系金属化合物の含有割合が0.1重量%未満の場合には、分散液粘度が上がり、カーボンブラックの分散性向上効果が発揮されず、3.0重量%を超える場合には、逆に分散液粘度が低下してしまい、やはりカーボンブラックの分散性向上効果が消失してしまう。

【0126】次に、本発明に係る各種測定方法について説明する。

【0127】(1)カーボンブラックのDBP吸油量の測定

JIS 4656/1に準じて測定する。

【0128】(2)カーボンブラックの窒素吸着による比表面積の測定

JIS 4652に準じて測定する。

【0129】(3)カーボンブラックの揮発分の測定

JIS 1126に準じて測定する。

【0130】(4)カーボンブラックの平均一次粒子径、および凝集粒子径の測定方法

透過型顕微鏡で、トナーの断面を50,000倍の倍率で拡大写真を撮り、一次粒子100個および凝集粒子30個を無作為に選択し、平均一次粒子径を算出し、凝集粒子径を測定する。

【0131】(5)トナーの重量平均粒径( $D_4$ )及び4.0 $\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子の個数%及び10.1 $\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の体積%の測定

トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンタT A-11あるいはコールターマルチサイザー11(コールター社製)を用いて測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー11(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェース(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISOTON R-11(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解液水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を

0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして100 $\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、2 $\mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布を算出した。それから本発明に係る体積分布から求めた重量基準(各チャンネルの代表値をチャンネル毎の代表値とする)の重量平均粒径( $D_4$ )及び個数分布から求めた4.0 $\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子の個数%及び体積分布から求めた10.1 $\mu\text{m}$ 以上のトナー粒子の体積%を求めた。

【0132】(6)トナー粒子の樹脂成分及び極性官能基を含む高分子重合体のGPCによる分子量分布

トナー粒子の樹脂成分及び極性官能基を含む高分子重合体の具体的なGPCの測定方法としては、予めトナー粒子をソックスレー抽出器を用いてトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、必要により、トナー粒子に添加するワックスは溶解するが、樹脂成分は溶解し得ない有機溶剤、例えばクロロホルムを加え十分洗浄を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に溶解した溶液をボア径が0.3 $\mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する。

【0133】得られた分子量分布から重量平均分子量( $M_w$ )及び数平均分子量( $M_n$ )を算出する。

【0134】本発明のトナーを用いた画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0135】本発明のトナーを使用する現像方法としては、例えば図1に示すような現像手段を用い現像を行うことができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気ブラシが潜像担持体、例えば、感光ドラム1に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体(現像スリーブ)11と感光ドラム1の距離( $S-D$ 間距離)Bは100～800 $\mu\text{m}$ であることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 $\mu\text{m}$ より狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、800 $\mu\text{m}$ を超えると磁極S<sub>1</sub>からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、磁性コートキャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0136】交番電界のピーク間の電圧は300～3000Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは1000～7000Hzであり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形、断続的な交番重畳電界等種々選択して用いることができる。印加電圧が300Vより低

いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。また、5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、潜像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0137】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧(V<sub>back</sub>)を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。V<sub>back</sub>は、現像システムにもよるが200V以下、より好ましくは150V以下が良い。

【0138】コントラスト電位としては、十分画像濃度が出るように100V～400Vが好ましく用いられる。

【0139】周波数が500Hzより低いと、プロセススピードにも関係するが、静電荷像担持体に接触したトナーが現像スリーブに戻される際に、十分な振動が与えられずカブリが生じやすくなる。10000Hzを超えると、電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0140】本発明の現像方法で重要なことは、十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ11上の磁気ブラシの感光ドラム1との接触幅(現像ニップC)を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材15と現像スリーブ11との距離Aを調整したり、現像スリーブ11と感光ドラム1との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0141】本発明の画像形成方法は、特にハーフトーンを重視するような画像の出力において、本発明の現像剤および現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、トナーを介しての電荷注入の影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても微粉カットした粒度分布のシャープなトナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0142】さらに初期の高画質化と併せて、本発明の二成分系現像剤を用いることで現像器内でのトナーの帯電量変化が小さく、多数枚の複写においても画質低下のない本発明の効果が十分に発揮できる。

【0143】より引き締まったフルカラー画像を得るためには、好ましくは、マゼンタ用、シアン用、イエロー用、ブラック用の現像器を有し、ブラックの現像が最後に行われることで引き締まった画像を呈することができ

る。

【0144】添付図面を参照しながら本発明の画像形成方法について説明する。

【0145】図1において、マグネットローラ21の有する磁力によって、搬送スリーブ22の表面に磁性粒子23よりなる磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシを静電荷像担持体(感光ドラム)1の表面に接触させ、感光ドラム1を帯電する。搬送スリーブ22には、図示されないバイアス印加手段により帯電バイアスが印加されている。帯電された感光ドラム1に、図示されない露光装置によりレーザー光24を照射することにより、デジタルな静電荷像を形成する。感光ドラム1上に形成された静電荷像は、マグネットローラ12を内包しており、図示されないバイアス印加装置によって現像バイアスを印加されている現像スリーブ11に担持された現像剤19中のトナー19aによって、現像される。

【0146】現像装置4は、隔壁17により現像剤室R<sub>1</sub>、攪拌室R<sub>2</sub>に区画され、それぞれ現像剤搬送スクリュウ13、14が設置されている。攪拌室R<sub>2</sub>の上方には、補給用トナー18を収容したトナー貯蔵室R<sub>3</sub>が設置され、貯蔵室R<sub>3</sub>の下部には補給口20が設けられている。

【0147】現像剤搬送スクリュウ13は回転することによって、現像剤室R<sub>1</sub>内の現像剤を攪拌しながら現像スリーブ11の長手方向に沿って一方向に搬送する。隔壁17には図の手前側と奥側に図示しない開口が設けられており、スクリュウ13によって現像剤室R<sub>1</sub>の一方に搬送された現像剤は、その一方側の隔壁17の開口を通して攪拌室R<sub>2</sub>に送り込まれ、現像剤搬送スクリュウ14に受け渡される。スクリュウ14の回転方向はスクリュウ13と逆で、攪拌室R<sub>2</sub>内の現像剤、現像剤室R<sub>1</sub>から受け渡された現像剤及びトナー貯蔵室R<sub>3</sub>から補給されたトナーを攪拌、混合しながら、スクリュウ13とは逆方向に攪拌室R<sub>2</sub>内を搬送し、隔壁17の他方の開口を通して現像剤室R<sub>1</sub>に送り込む。

【0148】感光ドラム1上に形成された静電荷像を現像するには、現像剤室R<sub>1</sub>内の現像剤19がマグネットローラ12の磁力により汲み上げられ、現像スリーブ11の表面に担持される。現像スリーブ11上に担持された現像剤は、現像スリーブ11の回転にともない規制ブレード15に搬送され、そこで適正な層厚の現像剤薄層に規制された後、現像スリーブ11と感光ドラム1とが対向した現像領域に至る。マグネットローラ12の現像領域に対応した部位には、磁極(現像極)N<sub>1</sub>が位置されており、現像極N<sub>1</sub>が現像領域に現像磁界を形成し、この現像磁界により現像剤が穂立ちして、現像領域に現像剤の磁気ブラシが生成される。そして磁気ブラシが感光ドラム1に接触し、反転現像法により、磁気ブラシに付着しているトナーおよび現像スリーブ11の表面に付着しているトナーが、感光ドラム1上の静電荷像の領域



に転移して付着し、静電荷像が現像されトナー像が形成される。

【0149】現像領域を通過した現像剤は、現像スリーブ11の回転にともない現像装置4内に戻され、磁極 $S_1$ 、 $S_2$ 間の反捲磁界により現像スリーブ11から剥ぎ取られ、現像剤室 $R_1$ および攪拌室 $R_2$ 内に落下して回収される。

【0150】上記の現像により現像装置4内の現像剤19のT/C比(トナーとキャリアの混合比、すなわち現像剤中のトナー濃度)が減ったら、トナー貯蔵室 $R_3$ からトナー18を現像で消費された量に見あった量で攪拌室 $R_2$ に補給し、現像剤19のT/C比が所定量に保たれる。その容器4内の現像剤19のT/C比の検知には、コイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサーを使用する。該トナー濃度検知センサーは、図示されないコイルを内部に有している。

【0151】現像スリーブ11の下方に配置され、現像スリーブ11上の現像剤19の層厚を規制する規制ブレード15は、アルミニウム又はSUS316の如き非磁性材料で作製される非磁性ブレード15である。その端部と現像スリーブ11面との距離は300~1000 $\mu$ m、好ましくは400~900 $\mu$ mである。この距離が300 $\mu$ mより小さいと、磁性キャリアがこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布しにくく、濃度の薄いムラの多い現像画像が形成されやすい。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布(いわゆるブレードづまり)を防止するためにはこの距離は400 $\mu$ m以上が好ましい。1000 $\mu$ mより大きいと現像スリーブ11上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行いにくく、感光ドラム1への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、規制ブレード15による現像規制が弱まりトナーのトリボが低下しカブリやすくなる。

【0152】この磁性キャリア粒子層は、現像スリーブ11が矢印方向に回転駆動されても磁気力、重力に基づく拘束力と現像スリーブ11の移動方向への搬送力との釣り合いによってスリーブ表面から離れるに従って動きが遅くなる。重力の影響により落下するものもある。

【0153】従って磁極NとNの配設位置と磁性キャリア粒子の流動性及び磁気特性を適宜選択することにより、磁性キャリア粒子層はスリーブに近いほど磁極 $N_1$ 方向に搬送し移動層を形成する。この磁性キャリア粒子の移動により、現像スリーブ11の回転に伴って現像領域へ現像剤は搬送され現像に供される。

【0154】また、現像されたトナー画像は、搬送されてくる転写材(記録材)25上へ、バイアス印加手段26により転写バイアス印加されている転写手段である転写ブレード27により転写され、転写材上に転写された

トナー画像は、図示されていない定着装置により転写材に定着される。転写工程において、転写材に転写されずに感光ドラム1上に残った転写残トナーは、帯電工程において、帯電を調整され、現像時に回収される。

【0155】図3は、本発明の画像形成方法をフルカラー画像形成装置に適用した概略図を示す。

【0156】フルカラー画像形成装置本体には、第1画像形成ユニットPa、第2画像形成ユニットPb、第3画像形成ユニットPc及び第4画像形成ユニットPdが併設され、各々異なった色の画像が潜像形成、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。

【0157】画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について第1の画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0158】第1の画像形成ユニットPaは、静電荷像担持体としての直径30mmの電子写真感光体ドラム61aを具備し、この感光体ドラム61aは矢印a方向へ回転移動される。62aは帯電手段としての一次帯電器であり、直径16mmのスリーブの表面に形成された磁気ブラシが感光ドラム61aの表面に接触するように配置されている。67aは、一次帯電器62aにより表面が均一に帯電されている感光体ドラム61aに静電荷像を形成するためのレーザー光であり、図示されていない露光装置により照射される。63aは、感光体ドラム61a上に担持されている静電荷像を現像してカラートナー画像を形成するための現像手段としての現像装置でありカラートナーを保持している。64aは感光体ドラム61aの表面に形成されたカラートナー画像をベルト状の転写材担持体68によって搬送されて来る転写材(記録材)の表面に転写するための転写手段としての転写ブレードであり、この転写ブレード64aは、転写材担持体68の裏面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。

【0159】第1の画像形成ユニットPaは、一次帯電器62aによって感光体ドラム61aを均一に一次帯電した後、露光装置67aにより感光体に静電荷像を形成し、現像装置63aで静電荷像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー画像を第1の転写部(感光体と転写材の当接位置)で転写材を担持搬送するベルト状の転写材担持体68の裏面側に当接する転写ブレード64aから転写バイアスを印加することによって転写材の表面に転写する。

【0160】現像によりトナーが消費され、T/C比が低下すると、その低下をコイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサー85で検知し、消費されたトナー量に応じて補給用トナー65を補給する。なお、トナー濃度検知センサー85は図示されないコイルを内部に有している。

【0161】本画像形成装置は、第1の画像形成ユニットPaと同様の構成で、現像装置に保有されるカラー

ナーの色の異なる第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成ユニットPc、第4の画像形成ユニットPdの4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットPaにイエロートナー、第2の画像形成ユニットPbにマゼンタトナー、第3の画像形成ユニットPcにシアントナー、及び第4の画像形成ユニットPdにブラックトナーをそれぞれ用い、各画像形成ユニットの転写部で各カラートナーの転写材上への転写が順次行なわれる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一転写材上に一回の転写材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器69によって転写材担持体68上から転写材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器70に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0162】定着器70は、一対の直径40mmの定着ローラ71と直径30mmの加圧ローラ72を有し、定着ローラ71は、内部に加熱手段75及び76を有している。

【0163】転写材上に転写された未定着のカラートナー画像は、この定着器70の定着ローラ71と加圧ローラ72との圧接部を通過することにより、熱及び圧力の作用により転写材上に定着される。

【0164】図3において、転写材担持体68は、無端のベルト状部材であり、このベルト状部材は、80の駆動ローラによって矢印e方向に移動するものである。79は、転写ベルトクリーニング装置であり、81はベルト駆動ローラであり、82は、ベルト除電器である。83は転写材ホルダー内の転写材を転写材担持体68に搬送するための一対のレジストローラである。

【0165】転写手段としては、転写材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えてローラ状の転写ローラの如き転写材担持体の裏面側に当接して転写バイアスを直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

【0166】さらに、上記の接触転写手段に代えて一般的に用いられている転写材担持体の裏面側に非接触で配置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して転写を行う非接触の転写手段を用いることも可能である。

【0167】しかしながら、転写バイアス印加時のオゾンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いることが、より好ましい。

【0168】次に、図4を参照しながら本発明の他の画像形成方法の一例を説明する。

【0169】図4は、本発明の画像形成方法を実施可能な画像形成装置の例を示す概略構成図である。

【0170】この画像形成装置は、フルカラー複写機に構成されている。フルカラー複写機は、図4に示すように、上部にデジタルカラー画像リーダ部35、下部にデ

ジタルカラー画像プリンタ部36を有する。

【0171】画像リーダ部において、原稿30を原稿台ガラス31上に載せ、露光ランプ32により露光走査することにより、原稿30からの反射光像をレンズ33によりフルカラーセンサ34に集光し、カラー色分解画像信号を得る。カラー色分解画像信号は、増幅回路(図示せず)を経てビデオ処理ユニット(図示せず)にて処理を施され、デジタル画像プリンタ部に送出される。

【0172】画像プリンタ部において、静電荷像担持体である感光ドラム1は、例えば有機光導電体のような感光体であり、矢印方向に回転自在に担持されている。感光ドラム1の回りには、前露光ランプ11、一次帯電部材としてのコロナ帯電器2、潜像形成手段としてのレーザ露光光学系3、電位センサ12、色の異なる4個の現像器4Y、4C、4M、4K、ドラム上光量検知手段13、転写装置5Aおよびクリーニング器6が配置されている。

【0173】レーザ露光光学系3において、リーダ部からの画像信号は、レーザ出力部(図示せず)にてイメージスキャン露光の光信号に変換され、変換されたレーザ光がポリゴンミラー3aで反射され、レンズ3bおよびミラー3cを介して、感光ドラム1の面上に投影される。

【0174】プリンタ部は、画像形成時、感光ドラム1を矢印方向に回転させ、前露光ランプ11で除電した後、感光ドラム1を帯電器2により一様にマイナス帯電させて、各分解色ごとに光像Eを照射し、感光ドラム1上に潜像を形成する。

【0175】次に、所定の現像器を動作させて感光ドラム1上の潜像を現像し、感光ドラム1上に樹脂を基体とした負帯電性トナーによる可視像、すなわち、トナー像を形成する。現像器4Y、4C、4M、4Kは、それぞれの偏心カム24Y、24C、24M、24Kの動作により、各分解色に応じて択一的に感光ドラム1に接近して、現像を行う。

【0176】転写装置5Aは、転写ドラム5、転写帯電器5b、記録材を静電吸着するための吸着帯電器5cおよびこれと対向する吸着ローラ5g、そして内側帯電器5d、外側帯電器5e、分離帯電器5hを有している。転写ドラム5は、回転駆動可能に軸支され、その周囲の開口域に記録材(転写材)を担持する記録材担持体である転写シート5fが、円筒状に一体的に調節されている。転写シート5fにはポリカーボネートフィルムなどが使用される。

【0177】記録材は、記録材カセット7a、7bまたは7cから記録材搬送系を通過して転写ドラム5に搬送され、その転写シート5f上に担持される。転写ドラム5上に担持された記録材は、転写ドラム5の回転にともない感光ドラム1と対向した転写位置に繰返し搬送され、転写位置を通過する過程で転写帯電器5bの作用に



より、記録材上に感光ドラム1上のトナー像が転写される。

【0178】上記の画像形成工程を、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)およびブラック(K)について繰り返して、転写ドラム5上の記録材上に4色のトナー像を重ねて転写したカラー画像が得られる。

【0179】片面の画像形成の場合は、このようにして4色のトナー像を転写された記録材が、分離爪8a、分離押上げコロ8bおよび分離帯電器5hの作用により、転写ドラム5から分離して加熱定着装置9に送られる。この加熱定着装置9は、内部に加熱手段を有する加熱定着ローラ9aと加圧ローラ9bによって構成されている。加熱部材としてのこの加熱定着ローラ9aと加圧ローラ9bの圧接部を記録材が通過することにより記録材上に担持されているフルカラー画像が記録材に定着される。すなわち、この定着工程によりトナーの混色、発色および記録材への固定が行われて、フルカラーの永久像とされたのちトレイ10に排紙され、1枚のフルカラー複写が終了する。他方、感光ドラム1は、表面の残留トナーをクリーニング器6で清掃して除去された後、再度、画像形成工程に供せられる。

【0180】本発明の画像形成方法においては、潜像担持体に形成された静電荷像を現像したトナー像を中間転写体を介して記録材に転写することも可能である。

【0181】すなわち、この画像形成方法は、静電荷像担持体に形成された静電荷像を現像することによって形成したトナー像を中間転写体に転写する工程及び中間転写体に転写されたトナー像を記録材に転写する工程を有するものである。

【0182】図5を参照しながら、中間転写体を用いた画像形成方法の一例を具体的に説明する。

【0183】図5に示す装置システムにおいて、シアン現像器54-1、マゼンタ現像器54-2、イエロー現像器54-3、ブラック現像器54-4に、それぞれシアントナーを有するシアン現像剤、マゼンタトナーを有するマゼンタ現像剤、イエロートナーを有するイエロー現像剤及びブラックトナーを有するブラック現像剤が導入されている。レーザー光の如き潜像形成手段53によって潜像保持体としての感光体51上に静電潜像が形成される。磁気ブラシ現像方式、非磁性一成分現像方式又は磁性ジャンピング現像方式の如き現像方式によって、感光体51に形成された静電荷像をこれらの現像剤によって現像し、各色トナー像が感光体51に形成される。感光体51は導電性基体51b及び導電性基体51b上に形成されたアモルファスセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、有機光導電体、アモルファスシリコンの如き光導電絶縁物質層51aを持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体51は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転する。感光体51としては、アモルファスシリコン感光層又は有機系感光層を有する感光体が好

ましく用いられる。

【0184】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0185】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂がクリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起こりにくい。

【0186】帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体51とは非接触タイプの方式と、ローラの如き接触帯電部材を用いる接触タイプの方式があり、いずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図5に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0187】一次帯電部材としての帯電ローラ52は、中心の芯金52bとその外周を形成した導電性弾性層52aとを基本構成とするものである。帯電ローラ52は、感光体51面に押圧力をもって圧接され、感光体51の回転に伴い従動回転する。

【0188】帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が $5 \sim 500 \text{ g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いたときには、交流電圧 $=0.5 \sim 5 \text{ kVpp}$ 、交流周波数 $=50 \text{ Hz} \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧 $=\pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ である。

【0189】この他の接触帯電部材としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電部材は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0190】接触帯電部材としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)、PVDC(ポリ塩化ビニリデン)、フッ素アクリル樹脂が適用可能である。

【0191】感光体上のトナー像は、電圧(例えば、 $\pm 0.1 \sim \pm 5 \text{ kV}$ )が印加されている中間転写体55に転写される。中間転写体55は、パイプ状の導電性芯金55bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層55aからなる。芯金55bは、プラスチックの表面に導電層(例えば導電性メッキ)を設けたものでも良い。

【0192】中抵抗の弾性体層55aは、シリコーンゴム、テフロンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、EPDM(エチレンプロピレンジエンの3元共重合体)などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値(体積抵抗値)を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中

抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0193】中間転写体55は、感光体51に対して並行に軸受けさせて感光体51の下面部に接触させて配設しており、感光体51と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0194】感光体51の面に形成担持された第1色のトナー像が、感光体51と中間転写体55とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体55に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体55の外面对して順次に中間転写されていく。

【0195】中間転写体55に転写されなかった感光体51上の転写残トナーは、感光体用クリーニング部材58によってクリーニングされ感光体用クリーニング容器59に回収される。

【0196】中間転写体55に対して並行に軸受けさせて中間転写体55の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段57は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体55と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段57は直接中間転写体55と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体55と転写手段57との間に接触するように配置されても良い。

【0197】転写ローラの場合、中心の芯金57bとその外周を形成した導電性弾性層57aとを基本構成とするものである。

【0198】中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0199】中間転写体及び転写ローラの硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、10〜40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く41〜80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0200】転写手段57は中間転写体55と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写材56は中間転写体55と転写手段57との間に搬送されると同時に、転写手段57にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間

転写体55上のトナー像が転写材56の表面側に転写される。

【0201】転写材56に転写されなかった中間転写体上の転写残トナーは、中間転写体用クリーニング部材60によってクリーニングされ中間転写体用クリーニング容器62に回収される。転写材56に転写されたトナー像は、加熱定着装置61により転写材56に定着される。

【0202】転写ローラの材質としては、帯電ローラと同様のものを用いることができ、好ましい転写プロセス条件としては、ローラの当接圧が2.94〜490 N/m (3〜500 g/cm) (より好ましくは19.6〜294 N/m) で、直流電圧 $\pm 0.2 \sim \pm 10$  kVである。

【0203】当接圧力としての線圧が2.94 N/m未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起こりやすくなるため好ましくない。

【0204】例えば転写ローラ57の導電性弾性層57bはポリウレタンゴム、EPDM (エチレンプロピレンジエン三元重合体) の如き弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化硅素の如き導電性付与剤を配合分散して電気抵抗値 (体積抵抗値) を $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0205】接触一成分現像方法としては、非磁性トナーを用いて、例えば図6に示すような現像装置90を用い現像することが可能である。

【0206】現像装置90は、磁性又は非磁性のトナーを有する一成分現像剤98を収容する現像容器91、現像容器91に収納されている一成分現像剤98を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体92、現像剤担持体上に現像剤を供給するための供給ローラ95、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード96、現像容器91内の現像剤98を攪拌するための攪拌部材97を有している。

【0207】現像剤担持体92としては、ローラ基体93上に、発泡シリコンゴムの如き弾性を有するゴム又は樹脂の如き弾性部材によって形成された弾性層94を有する弾性ローラを用いることが好ましい。

【0208】この弾性ローラ92は、潜像保持体としての感光体ドラム99の表面に圧接して、弾性ローラ表面に塗布されている一成分系現像剤98により感光体に形成されている静電潜像を現像する共に、転写後に感光体上に存在する不要な一成分現像剤98を回収する。

【0209】本発明において、現像剤担持体は実質的に感光体表面と接触している。これは、現像剤担持体から一成分系現像剤を除いたときに現像剤担持体が感光体と接触しているということを意味する。このとき、現像剤を介して、感光体と現像剤担持体との間に働く電界によ

ってエッジ効果のない画像が得られると同時にクリーニングが行なわれる。現像剤担持体としての弾性ローラー表面或いは、表面近傍が電位を持ち感光体表面と弾性ローラー表面間で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、又は導電性ローラーの表面層に薄層の誘電層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面と接触する側の面を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブ或いは、絶縁性スリーブで感光体と接触しない側の面に導電層を設けた構成も可能である。

【0210】この一成分系現像剤を担持する弾性ローラーは、感光体ドラムと同方向に回転しても良いし、逆方向に回転しても良い。その回転が同方向である場合、感光体ドラムの周速に対して、周速比で100%より大きいことが好ましい。100%以下であるとラインの鮮明性が悪いなどの画像品質に問題を生じやすい。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給される現像剤の量は多く、静電潜像に対し現像剤の脱着頻度が多くなり、不要な部分の現像剤は掻き落とされ、必要な部分には現像剤が付与されるという繰り返しにより、静電潜像に忠実な画像が得られる。さらに好ましくは周速比は100%以上が良い。

【0211】現像剤層厚規制部材96は、現像剤担持体92の表面に弾性力で圧接するものであれば、弾性ブレードに限られることなく、弾性ローラーを用いることも可能である。

【0212】弾性ブレード、弾性ローラーとしては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート（PET）の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼の如き金属弾性体が使用できる。さらに、それらの複合体であっても使用できる。

【0213】弾性ブレードの場合には、弾性ブレード上辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブの順方向或いは逆方向にたわめ状態にしてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーブ表面に適度に弾性押圧をもって当接させる。

【0214】供給ローラー95はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、一成分系現像剤の供給とともに、現像剤担持体上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥き取りも行っている。

【0215】現像領域において、現像剤担持体上の一成分系現像剤によって感光体の静電潜像を現像する際には、現像剤担持体と感光体ドラムとの間に直接及び／又は交流の現像バイアスを印加して現像することが好ましい。

【0216】次に非接触ジャンピング現像方式について説明する。

【0217】非接触ジャンピング現像方式としては、非磁性トナーを有する一成分系磁性現像剤を用いる現像方法が挙げられる。

【0218】ここでは、非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤を用いる現像方法を図7に示す概略構成図に基づいて説明する。

【0219】現像装置170は、非磁性トナーを有する非磁性一成分系現像剤176を収容する現像容器171、現像容器171に収容されている一成分系非磁性現像剤176を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体172、現像剤担持体上に一成分系非磁性現像剤を供給するための供給ローラー173、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174、現像容器171内の一成分系非磁性現像剤176を攪拌するための攪拌部材175を有している。

【0220】169は静電潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段によりなされる。172は現像剤担持体としての現像スリーブであり、アルミニウム或いはステンレスからなる非磁性スリーブからなる。

【0221】現像スリーブは、アルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズを吹き付けて均一に荒らしたものと、鏡面処理したもの、或いは樹脂でコートしたものが良い。

【0222】一成分系非磁性現像剤176は現像容器171に貯蔵されており、供給ローラー173によって現像剤担持体172上へ供給される。供給ローラー173はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、現像剤の供給とともに、現像剤担持体172上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥き取りも行っている。現像剤担持体172上に供給された一成分系非磁性現像剤は現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174によって均一且つ薄層に塗布される。

【0223】弾性塗布ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、現像スリーブ母線方向の線圧として0.3～25kg/m、好ましくは0.5～12kg/mが有効である。当接圧力が0.3kg/mより小さい場合、一成分系非磁性現像剤の均一塗布が困難となり、一成分系非磁性現像剤の帯電量分布がブロードとなりカブリや飛散の原因となる。当接圧力が25kg/mを超えると、一成分系非磁性現像剤に大きな圧力がかかり、一成分系非磁性現像剤が劣化するため、一成分系非磁性現像剤の凝集が発生するなど好ましくない。また、現像剤担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。即ち、当接圧力を0.3～25kg/mに調整することで、本発明のトナーを用いた一成分系非磁性現像剤の凝集を効果的にほぐすことが可能になり、さらに、一

成分系非磁性現像剤の帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0224】現像剤層厚規制部材は、弾性ブレード、弾性ローラーを用いることができ、これらは所望の極性に現像剤を帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものを用いることが好ましい。

【0225】本発明において、シリコーンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴムが好適である。さらに、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂の如き有機樹脂層を設けても良い。導電性ゴム、導電性樹脂を使用し、さらに金属酸化物、カーボンブラック、無機ウイスキー、無機繊維の如きフィラーや荷電制御剤をブレードのゴム中・樹脂中に分散することにより適度の導電性、帯電付与性を与え、一成分系非磁性現像剤を適度に帯電させることができて好ましい。

【0226】この非磁性一成分現像方法において、ブレードにより現像スリーブ上に一成分系非磁性現像剤を薄層コートする系においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ上の一成分系非磁性現像剤層の厚さを現像スリーブと潜像保持体との対抗空隙長 $\beta$ よりも小さくし、この空隙に交番電場を印加することが好ましい。即ち図7に示すバイアス電源177により、現像スリーブ172と潜像保持体169との間に交番電場又は交番

- ・マスターバッチ分散液1
- ・スチレン単量体
- ・n-ブチルアクリレート
- ・エステルワックス(1)
- ・飽和ポリエステル樹脂
- ・ジビニルベンゼン

を60℃に加熱し、攪拌して均一に溶解、分散した。これに重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)5部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0231】そして、前記水系媒体中をpH6に維持し、上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、 $N_2$ 雰囲気下において、クレアミキサー(エムテック社製)にて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、反応容器に移し、水系媒体中をpH6に維持し、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃に昇温し、5時間反応させた。さらに、水溶性開始剤を添加し80℃に昇温し5時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウム化合物を溶解させた後、ろ過、水洗、真空下で乾燥をし、多段分割式分級機にて分級して、黒色トナー粒子を得た。

【0232】得られた黒色トナー粒子98.5重量部に対して、BET法による比表面積が100m<sup>2</sup>/gである疎水性酸化チタン0.7重量部、BET法による比表

電場に直流電場を重畳した現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ上から潜像保持体への一成分系非磁性現像剤の移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0227】

【実施例】以下、トナーの具体的な製造方法、実施例、比較例をもって本発明をさらに詳細に説明する。「部」は「重量部」を意味する。

【0228】(トナーの製造例1) スチレン単量体100部に対して、カーボンブラック(1) [DBP吸油量42ml/100g, 比表面積6.5m<sup>2</sup>/g, 平均粒子径31nm, 揮発分0.5%, pH値9]を16部、アゾ系鉄化合物(1)を1部、ジーターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物を1部組み合わせたものを用意した。これを、アトライター(三井鉱山社製)に添加し、2mmのジルコニアビーズを用いて200rpmにて25℃で180分間攪拌を行い、マスターバッチ分散液1を調製した(A/B=16)。

【0229】一方、イオン交換水710部に、0.1M-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450部を投入し、60℃に加熱した後、クレアミキサー(エムテック社製)を用いて12,000rpmにて攪拌した。これに1.0M CaCl<sub>2</sub>水溶液68部を徐々に添加し、リン酸カルシウム化合物を含む水系媒体を得た。

【0230】次に、

- 117部
- 66部
- 34部
- 25部
- 10部
- 0.5部

面積が40m<sup>2</sup>/gである疎水性シリカ0.5重量部をヘンシェルミキサーで外添した後、ターボスクリーナーで粗粒を除去し、黒色トナーNo.1を得た。a=9, b=21であった。また、4μm以下が8.2個数%、12.7μm以上が0.8体積%であった。

【0233】なお、重合性単量体組成物の調製時に添加する飽和ポリエステル樹脂としては、プロポキシ化ビスフェノールとテレフタル酸を縮合し得られた、Mw=11000、Mw/Mn=2.1、酸価10mg KOH/gのポリエステル樹脂を用いた。

【0234】(トナーの製造例2) 製造例1において、DBP吸油量95ml/100g, 比表面積300m<sup>2</sup>/g, 平均粒子径14nm, 揮発分1%, pH値9のカーボンブラックを使用する以外は同様にして、黒色トナーNo.2を得た。a=13, b=17であった。また、4μm以下が18.2個数%、12.7μm以上が1.4体積%であった。

【0235】(トナーの製造例3) 製造例1において、DBP吸油量123ml/100g, 比表面積80m<sup>2</sup>

／g、平均粒子径27 $\mu$ m、揮発分0.9%、pH値9.5のカーボンブラックを使用する以外は同様にして、黒色トナーNo. 3を得た。a=18, b=12であり、トナー表層に多数のカーボンブラックが存在していた。また、4 $\mu$ m以下が17.3個数%、12.7 $\mu$ m以上が1.3体積%であった。

【0236】(トナーの製造例4) 製造例1において、アゾ系鉄化合物を使用しない以外は同様にして、黒色トナーNo. 4を得た。a=12, b=18であったが、カーボンブラックがトナー表層から遊離しているのが認められた。また、4 $\mu$ m以下が15.2個数%、12.7 $\mu$ m以上が1.0体積%であった。

【0237】(トナーの製造例5) 製造例1において、ワックスを使用しない以外は同様にして、黒色トナーNo. 5を得た。a=20, b=10であり、トナー表層には、カーボンブラックが多数存在していた。また、4 $\mu$ m以下が21.3個数%、12.7 $\mu$ m以上が1.7体積%であった。

【0238】(トナーの製造例6) 製造例1において、DBP吸油量52ml/100g、比表面積85m<sup>2</sup>/g、平均粒子径70 $\mu$ m、揮発分1%、pH値9のカーボンブラックを使用する以外は同様にして、黒色トナーNo. 6を得た。a=17, b=13であった。また、4 $\mu$ m以下が10.5個数%、12.7 $\mu$ m以上が0.9体積%であった。

【0239】(トナーの製造例7) 製造例1において、アゾ系鉄化合物のかわりにアゾ系クロム化合物を使用する以外は同様にして、黒色トナーNo. 7を得た。a=14, b=16であった。また、4 $\mu$ m以下が20.8個数%、12.7 $\mu$ m以上が1.6体積%であった。

【0240】(トナーの製造例8) 製造例1において、マスターバッチを使用しない以外は同様にして、黒色トナーNo. 8を得た。a=6, b=24であった。また、4 $\mu$ m以下が21.2個数%、12.7 $\mu$ m以上が1.8体積%であった。

#### (磁性キャリアの製造例1)

・フェノール(ヒドロキシベンゼン)	50部
・37wt%のホルマリン水溶液	80部
・水	50部
・エポキシ基を有するシラン系カップリング剤 KBM403	280部
(信越化学工業(株)製)で表面処理されたアルミナ含有マグネタイト微粒子(個数平均粒径0.24 $\mu$ m, 比抵抗値 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ )	
・KBM403で表面処理された $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子	120部
(個数平均粒径0.40 $\mu$ m, 比抵抗値 $8 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ )	
・25wt%のアンモニア水	15部

上記材料を四ツ口フラスコに入れ、攪拌混合しながら60分間で85℃まで昇温保持し、120分間反応、硬化させた。その後30℃まで冷却し500重量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いでこれを減圧下(5mmHg)150~180

【0241】(トナーの製造例9) 製造例1において、ジターシャリーブチルサリチル酸のアルミ化合物を使用しない以外は同様にして、黒色トナーNo. 9を得た。a=11, b=19であった。また、4 $\mu$ m以下が11.3個数%、12.7 $\mu$ m以上が1.7体積%であった。

【0242】(トナーの製造例10) 製造例1において、飽和ポリエステル樹脂を使用しない以外は同様にして、黒色トナーNo. 10を得た。a=10, b=20であった。また、4 $\mu$ m以下が16.5個数%、12.7 $\mu$ m以上が2.1体積%であった。

【0243】(トナーの製造例11、12、13) 製造例4において、カーボンブラックのかわりに、キナクリドン顔料を16部使用してマゼンタトナーNo. 11を、フタロシアニン顔料を12部使用してシアントナーNo. 12を、C. I. ピグメントイエロー180を15部使用してイエロートナーNo. 13を得た。

【0244】(トナーの製造例14) 製造例1において、アゾ系鉄化合物 6部(A/B=2.67)を使用する以外は同様にして、黒色トナーNo. 14を得た。a=5, b=25であった。また、4 $\mu$ m以下が10.8個数%、12.7 $\mu$ m以上が1.8体積%であった。

【0245】(トナーの製造例15) 製造例1において、アゾ系鉄化合物 0.3部(A/B=53.3)を使用する以外は同様にして、黒色トナーNo. 15を得た。a=7, b=23であった。また、4 $\mu$ m以下が21.5個数%、12.7 $\mu$ m以上が1.1体積%であった。

【0246】(トナーの製造例16) 製造例1において、エステルワックスのかわりにパラフィンワックスを使用する以外は同様にして、黒色トナーNo. 16を得た。a=10, b=20であった。また、4 $\mu$ m以下が12.3個数%、12.7 $\mu$ m以上が1.8体積%であった。

#### 【0247】

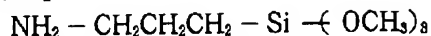
℃で24時間乾燥して、フェノール樹脂を結着樹脂とする磁性キャリアコア(A)を得た。磁性キャリアコア(A)には、30℃/80%, 24hr放置後0.4wt%の吸着水が存在していた。

【0248】得られた磁性キャリアコア(A)の表面に

γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

【0249】

【化19】

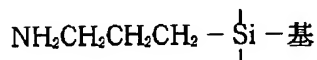


の5重量%トルエン溶液を塗布した。

【0250】磁性キャリアコア(A)の表面は、0.2重量%のγ-アミノプロピルトリメトキシシランで処理されていた。塗布中は、磁性キャリアコア(A)に剪断応力を連続して印加しながら、塗布しつつトルエンを揮発させた。磁性キャリアコア(A)の表面に

【0251】

【化20】



が存在しているのが確認された。

【0252】上記処理機内のシランカップリング剤で処理された磁性キャリア(A)を70℃で攪拌しながら、シリコン樹脂 KR-221(信越化学工業(株)製)に、シリコン樹脂固型分に対して3%のγ-アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、シリコン樹脂固型分として20%になるようトルエンで希釈した後、減圧下で添加して、樹脂被覆を行った。以後、2時間攪拌した後、窒素ガスによる雰囲気下で140℃2時間熱処理を行い、凝集をほぐした後、200メッシュ以上の粗粒を除去し、磁性キャリアIを得た。

【0253】得られた磁性キャリアIの平均粒子径は3.5μmであり、電気抵抗値 $7 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、1エルステッドにおける磁化の強さ( $\sigma_{1000}$ ) $42 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化( $\sigma_r$ ) $3.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、真比重は3.71であり、嵩密度は $1.87 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

【0254】(磁性キャリアの製造例2)製造例1において、Mg-Mn-Sn-Fe組成の芯材を使用する以外は同様にしてシリコン樹脂コートを行い、平均粒子径は3.8μmであり、電気抵抗値 $5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $\sigma_{1000}$ は $45 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 $\sigma_r$ は $0.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、真比重4.6、嵩密度 $1.98 \text{ g}/\text{cm}^3$ の磁性キャリアIIを得た。

【0255】[実施例1]磁性キャリアI 92重量部とブラックトナーNo. 1 8重量部をV型混合機で混合し、二成分現像剤とした。

【0256】この二成分現像剤を用いて、画像形成装置として、市販のデジタル複写機GP55(キヤノン製)を図1の現像装置及び帯電装置が入れられるよう改造し、図2の現像バイアスを使用したものを用い、定着装置を加熱ローラー、加圧ローラーともに表層をPFAで $1.2 \mu\text{m}$ 被覆したローラーに変更し、オイル塗布機構を除去した構成に改造し、画像面積20%のオリジナル原稿を使用して、23℃/60%(N/N)、23℃/5%(N/L)、32.5℃/90%(H/H)の各環

境でそれぞれ1万枚の通紙試験を行い、以下の評価方法に基づいて評価した。結果を表1に示すが、表1からわかるように良好な結果が得られた。ここで、感光体は、帯電しやすいよう $3 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗値の表面層を設けた30φの有機感光体を使用した。

【0257】(1)画像濃度:画像濃度は、SPIフィルタを装着したマクベス社製マクベスデンスitom PD918タイプ(Macbeth Densitometer RD918manufactured by Macbeth Co.)を使用して、普通紙上に形成された画像の相対濃度として測定した。

【0258】(2)ベタ均一性

反射濃度計RD918(マクベス社製)で測定される画像濃度が1.5である直径20mmの円を5箇所設けたオリジナル原稿を複写し、画像部の画像濃度を反射濃度計RD918で測定し、その際の最大値と最小値との差を求めた。

◎:0.04以下

○:0.04超0.08以下

△:0.08超0.12以下

×:0.12超

【0259】(3)カブリ抑制

画出し前の普通紙の平均反射率Dr(%)をリフレクトメーター(東京電色株式会社製の「REFLECTOMETER ODEL TC-6DS」)によって測定した。一方、普通紙上にベタ白画像を画出しし、次いでベタ白画像の反射率Ds(%)を測定した。カブリ(%)は下記式

$$Fog(\%) = Dr(\%) - Ds(\%)$$

から算出する。

A:0.4%未満

B:0.4%~0.8%未満

C:0.8%~1.2%未満

D:1.2%以上

【0260】[実施例2]実施例1において、黒色トナーNo. 2を使用する以外は同様にして行ったところ、カブリ抑制がわずかに悪化したものの表1に示するような結果が得られた。これは、カーボンブラックの粒径が小さいために、トナー表面に若干カーボンブラックの存在量が増加したためと推測される。

【0261】[比較例1]実施例1において、黒色トナーNo. 3を使用する以外は同様にして行ったところ、H/H下でベタ均一性が悪化した。これは、DBP吸油量が大きいために $a > b$ となり、トナー表層にカーボンブラックが多数存在し、トナー表面から電荷が注入されてしまったためと推測される。

【0262】[比較例2]実施例1において、黒色トナーNo. 4を使用する以外は同様にして行ったところ、H/H下でカブリ抑制、ベタ均一性が悪化した。これは、アゾ系金属化合物を使用しなかったために、カーボ

ンブラックの分散が不均一になったためと推測される。

【0263】【比較例3】実施例1において、黒色トナーNo. 5を使用する以外は同様にして行ったところ、H/H下でカブリ抑制が初期から悪化したので評価を中止した。これは、ワックスを使用しなかったために、カーボンブラックが遊離してしまったためと推測される。

【0264】【比較例4】実施例1において、黒色トナーNo. 6を使用する以外は同様にして行ったところ、N/L下で画像濃度が低下したので評価を中止した。これは、カーボンブラックの一次粒子径が大きいために着色力が不足したためと推測される。

【0265】【実施例3】実施例1において、黒色トナーNo. 7を使用する以外は同様にして行ったところ、N/L下で耐久により若干画像濃度が低下し、H/H下で耐久によりベタ均一性が悪化したものの良好な結果が得られた。

【0266】【実施例4】実施例1において、黒色トナーNo. 8を使用する以外は同様にして行ったところ、画像濃度が低下し、カブリも増えたものの実用上問題のないレベルであった。これは、マスタバッチを使用しなかったため、カーボンブラックの分散が若干不均一になったためと推測される。

【0267】【実施例5】実施例1において、黒色トナーNo. 9を使用する以外は同様にして行ったところ、H/H下で若干カブリが増え、ベタ均一性が低下したものの良好な結果が得られた。

【0268】【実施例6】実施例1において、黒色トナーNo. 10を使用する以外は同様にして行ったところ、全体にカブリが増えたものの、実用上問題のないレベルであった。

【0269】【実施例7】画像形成装置として、GP55のかわりに市販のフルカラー複写機CLC-2400（キヤノン製）を改造し、図3に示す如く、クリーニングユニットをなくし、一次帯電を接触帯電ユニットにしたものを使用し、定着装置を実施例1同様改造し、トナーNo. 1、11、12、13の4色のトナー／現像剤を使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良

好な結果が得られた。

【0270】【実施例8】実施例7において、画像形成装置としてCLC-700（キヤノン製）の現像装置、定着装置を実施例7同様に改造したものを使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。

【0271】【実施例9】画像形成装置として図5に示す如く中間転写ドラムを使用し、トナーNo. 1、11、12、13の4色のトナーを図7に示す如く、非磁性一成分現像方式に使用する以外は同様にして画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。

【0272】【実施例10】現像装置として図6に示す如く、GP55の現像装置を非磁性接触現像用に改造し、トナーNo. 1を使用して5000枚の耐久を行ったところ、良好な結果が得られた。

【0273】【実施例11】実施例1において、トナーNo. 14を使用する以外は同様にして行ったところ、H/H下で若干カブリが多くなったものの、良好な結果が得られた。これは、A/Bの値が小さくなり、カーボンブラックの分散状態が逆に不均一になったためと推測される。

【0274】【実施例12】実施例1において、トナーNo. 15を使用する以外は同様にして行ったところ、H/H下でベタの均一性が悪化し、画像濃度が低下したものの、良好な結果が得られた。

【0275】【実施例13】実施例1において、フェライトキャリアIIを使用する以外は同様にして行ったところ、若干カブリが増加したものの、良好な結果が得られた。

【0276】【実施例14】実施例1において、黒色トナーNo. 16を使用する以外は同様にして行ったところ、ベタの均一性が若干低下したものの、良好な結果が得られた。これは、バラフィンワックスを使用したために、トナーの流動性が若干低下したためと推測される。

【0277】

【表1】



	No.	I	画像濃度						ベタ均一性						カブリ					
			初期			1万枚			初期			1万枚			初期			1万枚		
			NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH	NN	NL	HH
実施例1	No.1	I	1.50	1.50	1.52	1.48	1.50	1.52	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	No.2	I	1.48	1.50	1.55	1.46	1.40	1.59	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○
比較例1	No.3	I	1.50	1.40	1.35	1.48	1.40	1.27	○	○	○	○	△	×	○	○	△	○	△	×
比較例2	No.4	I	1.50	1.50	1.65	1.42	1.40	1.70	○	○	△	△	△	×	○	△	△	△	×	×
比較例3	No.5	I	1.50	1.40	1.65	中止	中止	中止	△	△	×	中止	中止	中止	△	△	×	中止	中止	中止
比較例4	No.6	I	1.30	1.10	1.35	中止	中止	中止	○	○	○	中止	中止	中止	○	○	○	中止	中止	中止
実施例3	No.7	I	1.50	1.40	1.55	1.42	1.40	1.60	◎	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○
実施例4	No.8	I	1.40	1.40	1.45	1.40	1.30	1.43	◎	◎	○	◎	○	△	○	○	△	○	△	△
実施例5	No.9	I	1.50	1.40	1.56	1.45	1.40	1.52	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	No.10	I	1.50	1.50	1.53	1.45	1.40	1.55	◎	◎	○	○	○	△	○	○	△	△	△	△
実施例11	No.14	I	1.50	1.40	1.57	1.53	1.50	1.59	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	○	○	○	△
実施例12	No.15	I	1.50	1.40	1.50	1.38	1.32	1.53	○	○	○	△	△	△	○	○	○	○	○	△
実施例13	No.1	II	1.50	1.46	1.52	1.45	1.40	1.52	◎	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	△	○
実施例14	No.16	I	1.50	1.42	1.52	1.41	1.40	1.50	◎	○	○	◎	△	○	◎	○	○	○	△	○

【0278】

【発明の効果】本発明によれば、温湿度に左右されことなく、どんな現像方式に適用しても高画像濃度で高精細なブラック画像を得ることができ、さらにフルカラー用のブラックトナーとしても好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成方法の好適な一例を表す模式図である。

【図2】実施例1で用いた交番電界を示す図である。

【図3】フルカラー画像形成方法の例を示す概略説明図である。

【図4】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図5】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図6】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【図7】本発明の画像形成方法を実施するための画像形成装置の他の例を示す概略的説明図である。

【符号の説明】

1 静電荷像担持体（感光ドラム）

4 現像装置

11 現像剤担持体（現像スリーブ）

12 マグネットローラ

13, 14 現像剤搬送スクリュウ

15 規制ブレード

17 隔壁

18 補給用トナー

19 現像剤

19a トナー

19b ギャリア

20 補給口

21 マグネットローラ

22 搬送スリーブ

23 磁性粒子

24 レーザー光

25 転写材（記録材）

26 バイアス印加手段

27 転写ブレード

28 トナー濃度検知センサー

61a 感光ドラム

62a 一次帯電器

63a 現像器

64a 転写ブレード

65a 補給用トナー

67a レーザー光

68 転写材担持体

69 分離帯電器

70 定着器

71 定着ローラ

72 加圧ローラ

73 ウェップ

75, 76 加熱手段

79 転写ベルトクリーニング装置

80 駆動ローラ

81 ベルト従動ローラ

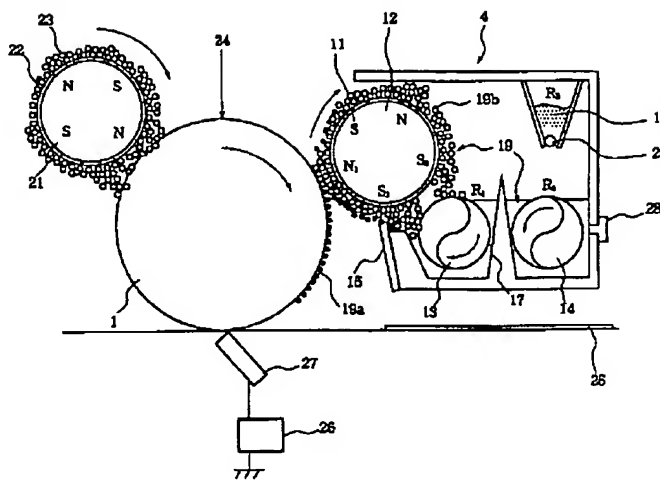
82 ベルト除電器

83 レジストローラ

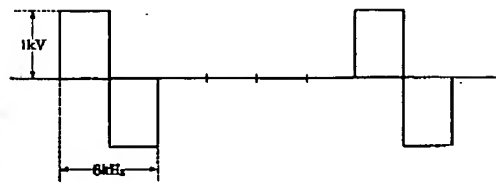
85 トナー濃度検知センサー



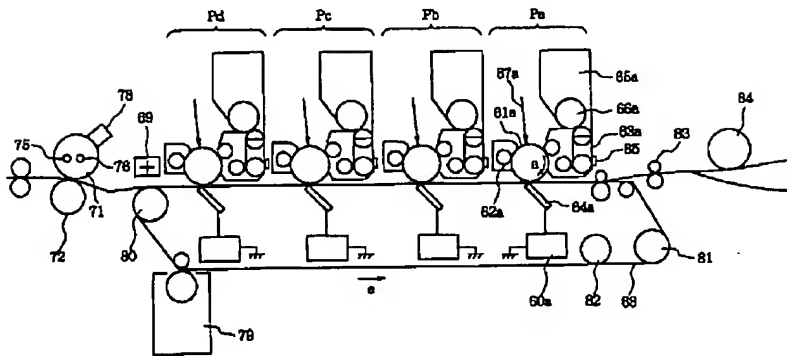
【図1】



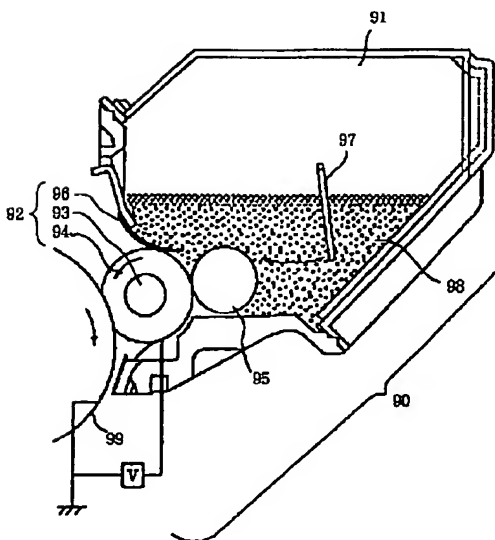
【図2】



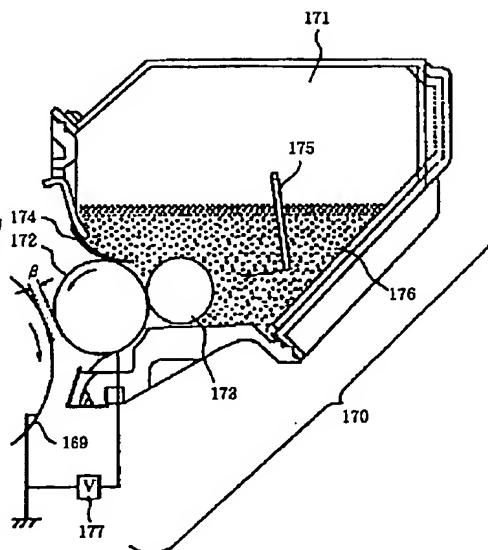
【図3】



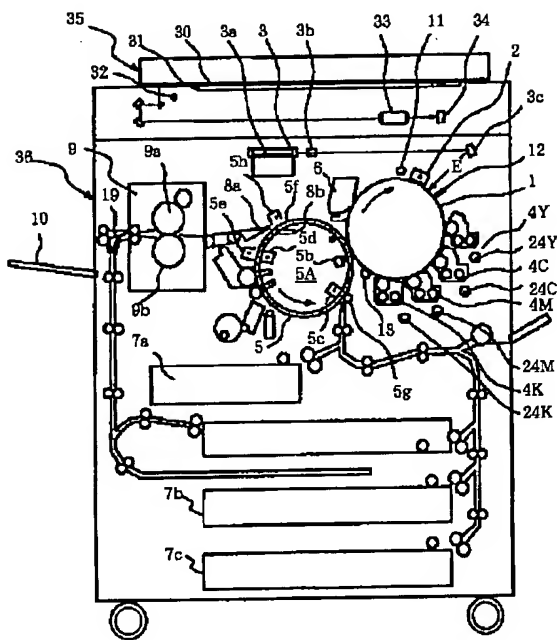
【図6】



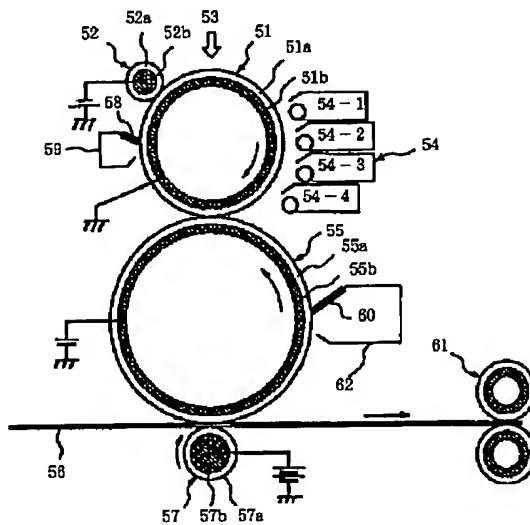
【図7】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 藤田 亮一  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 谷内 信也  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 御厨 裕司  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
Fターム(参考) 2H005 AA06 AA21 AB06 CA14 CA21  
CA22 CB18 DA02 EA05 EA07  
EA10